Modell eines Flüssig-Gas-Übergangs in einem eindimensionalen klassischen System

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Joachim Behncke
aus Rostock

Februar 1978

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544718_0046

Modell eines Flüssig-Gas-Übergangs in einem eindimensionalen klassischen System

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Joachim Behncke
aus Rostock

Februar 1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Referent: Prof. Dr. K.D. Schotte

2. Referent: Prof. Dr. R. Schrader

Tag der Promotion: 7. April 1978

Diese Dissertation wurde angefertigt
unter der wissenschaftlichen Anleitung
von

Prof. Dr. K. D. Schotte

am Institut für Theoretische Physik
der Freien Universität Berlin

Inhaltsverzeichnis

Einleitung 6

I. Ginzburg-Landau-Entwicklung für ein eindimensionales Gas 13

1. Formulierung der Theorie 13

2. Mittlere Feldtheorie und harmonische Approximation 18

3. Numerisch exakte Lösung des Anharmonischer Oszillator-Eigenwertproblems 21

II. Mikroskopischer Ansatz für ein eindimensionales Modellsystem (Klassisches Gas) 28

1. Das Modellpotential 28

2. Die grundlegenden Gleichungen 31

Die thermodynamisches Gleichungen im Limes $L \to \infty$ 35

a) Die Zustandsgleichung 35

b) Korrelationsfunktion 36

3. Formulierung des Eigenwertproblems 37

Formulierung(I): Harmonischer Oszillator mit komplexem Potential 37

Formulierung(II): Lineare Differentialgleichung mit voreilendem Argument 38

4. Lösung für das rein repulsive System 41

a) Hochtemperaturbereich 41

b) Tieftemperaturbereich 46

Tonks-Gas-Limes 49

Numerisch exakte Lösung im Tieftemperaturbereich 5o

Korrelationsfunktion 57

5. Einbeziehung des attraktiven Wechselwirkungsanteils 6o

Die adiabatische Näherung 6o

Molekularfeldnäherung 64

6. Die Ginzburg-Landau-Entwicklung 7o

Die kritischen Größen 7o

Entwicklung des Potentials am kritischen Punkt 74

Zusammenfasung 76

Appendix I 78

Appendix II 81

Appendix III 87

Appendix IV 92

Literaturverzeichnis 95

Lebenslauf 98

Einleitung

Trotz der intensiven Bemühungen im Laufe der letzten 3o Jahre, eine Theorie der Phasenübergänge zu formulieren, gibt es doch nur sehr wenige physikalische Modelle, für die eine exakte Lösung gefunden wurde und die einen Phasenübergang aufweisen.

Für klassische Kontinuumsmodelle (Gase) ist hier an erster Stelle ein Modellsystem zu nennen, das zuerst von Kac[1] eingeführt wurde und später in einer Reihe von Arbeiten von Kac, Uhlenbeck und Hemmer[2] (KUH) eingehend untersucht wurde: Diese Autoren betrachten ein eindimensionales Gas harter "Kugeln", in dem die Teilchen eine attraktive Wechselwirkung der Form

$$v_{L.R.}(x) = -C_L e^{-\gamma_L |x|}$$

aufeinander ausüben (C_L , $\gamma_L > 0$). Es ist diese spezielle Form des attraktiven Wechselwirkungspotentials (der "hard core" Anteil ist trivial in einer Dimension[3,4]), die das Problem lösbar machen. Für endliche Werte von C_L, γ_L ergibt sich eine analytische Abhängigkeit der thermodynamischen Potentiale von ihren Variablen, d.h. es erfolgt keine Phasenumwandlung.

Die Einschränkung der Dimensionalität d (insbesondere d=1) ist typisch für diese Art von Arbeiten: Für höhere Dimensionen erweist sich die Berechnung der Zustandssumme als derart kompliziert, daß man (bis auf einige wenige, zelebrierte Ausnahmen wie z.B. das 2-dimensionale Ising-

Modell) auf Näherungsmethoden wie die Mayer Cluster-Entwicklungen, Hochtemperaturentwicklungen und ähnliche störungstheoretische Ansätze zurückgreifen muß. Diese Methoden besitzen aber meist von Natur aus analytischen Charakter, so daß es großer Anstrengung bedarf, nicht-analytische Strukturen herauszuarbeiten.

In einer Dimension dagegen darf man auf Grund der starken rechnerischen Vereinfachungen hoffen, exakte Lösungen zu finden und so einen Phasenübergang auf einer mikroskopischen Basis zu beschreiben. Der Preis, den man für diese Vereinfachung zu zahlen hat, ist allerdings hoch: Die meisten Wechselwirkungen zeigen in einer Dimension keinen Phasenübergang. Es gibt heute schon eine Reihe derartiger Theoreme[5], von denen das wohl bekannteste dasjenige von Landau[6] ist: Durch eine grobe Abschätzung der Energiezunahme, die mit dem Aufbrechen der Ordnung in einem eindimensionalen System verbunden ist - verglichen mit dem entsprechenden Entropiegewinn - zeigt Landau, daß es für das System immer energetisch günstiger ist, im ungeordneten Zustand zu sein. Diesesheuristische Argument im Rahmen der Thermodynamik wurde später von van Hove[7] auf der Basis der Statistischen Mechanik bewiesen: Dabei zeigte sich, daß in dem phänomenologischen Landau-Argument implizit die Annahme enthalten ist, daß die interatomaren Kräfte endlicher Reichweite sind. Für Kräfte endlicher Reichweite - so das Theorem von van Hove - tritt in einem eindimensionalen System keine Phasenumwandlung auf. Ruelle[8] dehnte das van Hove Theorem auf Kräfte unendlicher Reichweite aus und

zeigte, daß für im Unendlichen hinreichend schnell abfallende, attraktive Kräfte (schneller als $1/x^2$) kein Phasenübergang erfolgt. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis finden KUH für ihr Modellpotential nur im Limes eines unendlich langsam abfallenden Potentials ($\gamma_L \to 0$), das gleichzeitig unendlich schwach wird ($C_L = \alpha \gamma_L \to 0$), einen Phasenübergang. (Dieser Grenzfall wird im allgemeinen als Kac-Limes bezeichnet.)

Die hier referierten Resultate zeigen, daß man schon sehr spezielle Anforderungen an die interatomaren Wechselwirkungen stellen muß, um in einer Dimension einen Phasenübergang zu erzielen. Physikalisch sehr interessant ist aber auch, wie ein eindimensionales System sich verhält, kurz bevor die attraktiven Wechselwirkungen so langreichweitig werden, daß sich ein scharfer Phasenübergang im üblichen Sinne ausbildet, d.h. ein System zu untersuchen, in dem die Korrelation schon sehr ausgeprägt ist, und daher Fluktuationen von großer Bedeutung sind.

In der vorliegenden Arbeit wird dies zunächst im Rahmen einer phänomenologischen (Ginzburg-Landau) Theorie versucht (Kapitel I), bei der die Fluktuationen durch einen vom Ort abhängenden Ordnungsparameter beschrieben werden. Die mikroskopischen Freiheitsgrade werden berücksichtigt, indem man alle möglichen Konfigurationen des (makroskopischen) Ordnungsparameters zuläßt. Dies führt unmittelbar dazu, die Zustandssumme als Funktionalintegral über den Ordnungsparameter zu schreiben. In einer Dimension läßt sich das Funktionalintegral auswerten, indem man ein äquiva-

lentes Schrödinger-Eigenwertproblem löst. Alle thermodynamische Information erhält man dann aus der Grundzustandsenergie als Funktion der thermodynamischen Variablen. Von Scalapino et al.[9] wurde dieses Programm für den 2. Ordnung Phasenübergang eines eindimensionalen magnetischen Systems ohne äußeres Feld durchgeführt. In der hier vorgelegten Arbeit wird ein klassisches Gas untersucht. Im Unterschied zum magnetischen System läßt sich die Ankopplung des Ordnungsparameters (hier: die Dichte) an das kanonisch konjugierte Feld (hier: das chemische Potential) nicht abschalten, so daß das Ginzburg-Landau Funktional immer ungerade Potenzen des Ordnungsparameters enthält. Dies führt zu einem unsymmetrischen Potential in dem äquivalenten Schrödinger-Eigenwertproblem und damit zu einem 1.Ordnung Flüssig-Gas-Übergang. Die Korrelation in dem System wird durch einen phänomenologischen Parameter ξ der Dimension einer Länge beschrieben. Für endliche (aber große) Werte von ξ ergeben sich van der Waals-ähnliche Isothermen, wobei der scharfe Sattel der klassischen van der Waals-Isotherme auf Grund der Fluktuationen aufgeweicht ist. Für kleine Werte von ξ verschwindet diese Struktur schließlich ganz und gar. Das Auftreten von van der Waals-ähnlichen Isothermen ist im Rahmen dieser Beschreibung durch die Form des Ginzburg-Landau Funktionals gewissermaßen erzwungen und das Hauptinteresse liegt an der genauen Untersuchung des Einflusses des phänomenologischen Parameters ξ .

Im Kapitel II setzen wir uns dann das etwas weitergehende Ziel, ein eindimensionales klassisches Gas ausgehend von

einem mikroskopischen Modellpotential auf der Basis der Statistischen Mechanik zu beschreiben. Da wir uns für das Auftreten eines Phasenübergangs interessieren, ist auf Grund der weiter oben zitierten allgemeinen Theoreme über die Existenz von Phasenumwandlungen in einer Dimension offensichtlich, daß ein Modellpotential mit einer langreichweitigen attraktiven Wechselwirkung gewählt werden muß. Es wird ein Potential verwendet, dessen attraktiver Anteil mit dem von KUH untersuchten Modellpotential übereinstimmt und dessen repulsiver Anteil exponentiell von x abhängt:

$$v(x) = C_H e^{-\gamma_H |x|} - C_L e^{-\gamma_L |x|} \quad ; \; C_H, \gamma_H, C_L, \gamma_L > 0$$

Dieses Potential ist in Abb. 2.1 dargestellt. Es hat auf Grund des "aufgeweichten" harten Kerns ("soft core") größere Ähnlcihkeit mit realistischen Wechselwirkungspotentialen vom Lennard-Jones Typ als das von KUH benutzte "hard core" System, allerdings den Nachteil, für den Abstand x=o einen endlichen Energiebeitrag zu geben, worüber man bei geeigneter Wahl der Parameter bzw. bei tiefen Temperaturen hinwegsehen kann.

Das Problem wird in 2 Schritten gelöst: Zunächst wird ein System mit der rein repulsiven Wechselwirkung $v_{rep}(x) = C_H e^{-\gamma_H |x|}$ betrachtet. Die Auswertung der Großkanonischen Zustandssumme läßt sich auf ein nicht-hermitesches Eigenwertproblem reduzieren (gewöhnliche Differentialgleichung 2. Ordnung mit komplexem Potential). Die entsprechenden Gleichungen

wurden bereits von Baxter[10] im Rahmen einer funktional-theoretischen Analyse angegeben, allerdings nur von Newman[11] in einem an die Arbeiten von KUH eng angelehnten Formalismus für den sogenannten Kac-Limes $\gamma_H \to 0$, $C_H = \alpha \gamma_H \to 0$ gelöst. Dies ist gerade für das vorliegende Potential der "falsche" Limes, denn um das Potential $v_{HC}(x)$ stark abstoßend zu machen, ist der Grenzfall $\gamma_H \to \infty$ (verbunden mit $C_H \to \infty$) interessant. Eines der wesentlichen Resultate ist daher die Lösung des mit dem repulsiven Potential verbundenen nicht-hermiteschen Eigenwertproblems für endliche Werte der Parameter C_H, γ_H . Die infolge der Nicht-Hermitezität auftretenden komplexen Eigenwerte für die angeregten Zustände erlauben auch, in einfacher Weise die mit dem Kondensieren verbundenen Oszillationen in der Korrelationsfunktion g(x) zu berechnen, da für große Abstände x die Proportionalität

$$g(x) \propto e^{-(\epsilon_1 - \epsilon_0)x}$$

besteht (ϵ_1 , ϵ_0 ist der erste angeregte bzw. Grundzustand des Eigenwertproblems).

Im zweiten Schritt wird die langreichweitige attraktive Wechselwirkung mit einbezogen. Wieder ist die Thermodynamik durch die Grundzustandsenergie eines (nicht-hermiteschen) Eigenwertproblems gegeben, das aber wegen der zusätzlichen attraktiven Wechselwirkung in der Gestalt einer partiellen Differentialgleichung 2.Ordnung auftritt. Es stellt sich heraus, daß die Born-Oppenheimer-Approximation anwendbar

ist. Dadurch können die für das rein repulsive System gefundenen Lösungsformeln benutzt werden, wobei die attraktive Wechselwirkung (die mit dem niederfrequenten Teil des Hamiltonians in der adiabatischen Näherung zu identifizieren ist) sich in dem Auftreten eines zusätzlichen Parameters (die "Nukleonen"-Koordinate) in dem komplexen Potential auswirkt.

Die klassische van der Waals Zustandsgleichung ergibt sich in dem Grenzfall $\gamma_R \to \infty$ verbunden mit dem Kac-Limes ($\gamma_L \to 0$). In diesem Grenzfall wird das hier verwendete Modellpotential mit dem von KUH identisch und die hier durchgeführte Rechnung stellt lediglich einen neuen, aber physikalisch intuitiveren Zugang zu den Ergebnissen von KUH dar.

Für endliche Werte von γ_L wird schließlich das im Kapitel I benutzte Ginzburg-Landau Funktional - bzw. die äquivalente Schrödinger-Eigenwertgleichung - hergeleitet und der Zusammenhang zwischen den mikroskopischen Parametern und den im Kapitel I benutzten phänomenologischen Größen hergestellt.

I. Ginzburg-Landau Theorie für ein eindimensionales Gas

1. Formulierung der Theorie

Es soll der Einfluß von Fluktuationen in einem eindimensionalen Gas im Rahmen einer phänomenologischen Ginzburg-Landau Theorie untersucht werden[12]. Dazu wird von der Landau-Entwicklung des großkanonischen thermodynamischen Potentials $\Omega(T, L, \mu; \Delta\rho)$ eines eindimensionalen Systems der Länge L ausgegangen:

$$\Omega(T,L,\mu;\Delta\rho)/L = a_1\Delta\rho + a_2\Delta\rho^2 + a_3\Delta\rho^3 + a_4\Delta\rho^4 - \mu\rho_c(\Delta\rho+1) \qquad (1.1).$$

Der Ordnungsparameter $\Delta\rho$ für einen Flüssig-Gas-Übergang ist - wie üblich - die Abweichung der Dichte ρ von der kritischen Dichte ρ_c, bei welcher der 1.Ordnung Phasenübergang in einen Phasenübergang 2. Ordnung übergeht:

$$\Delta\rho = (\rho - \rho_c)/\rho_c \quad .$$

μ bezeichnet das chemische Potential, T die Temperatur. Der letzte Term in (1.1) ist analog zu dem Term -HM bei der Beschreibung eines magnetischen Phasenübergangs (H: Magnetfeld, M: Magnetisierung).

Kennzeichnend für einen Phasenübergang 1.Ordnung ist, daß auch die ungeraden Potenzen von $\Delta\rho$ in der Entwicklung (1.1) auftreten. Minimalisierung des großkanonischen Potentials Ω bezüglich $\Delta\rho$ liefert den Gleichgewichtswert $\Delta\rho_{eq}$ als Funktion der thermodynamischen Variablen T und μ. Die Koeffizienten a_i in Gl.(1.1) sind im allgemeinen

Funktionen der Temperatur. Durch Festlegung der Temperaturabhängigkeit der a_i wird das Modell spezifiziert. Da der Einfluß von Fluktuationen auf ein eindimensionales van der Waals-System untersucht werden soll, wird eine solche Wahl der Temperaturabhängigkeit der Koeffizienten getroffen, daß sich (im Gleichgewicht) die van der Waals Zustandsgleichung ergibt.

Am kritischen Punkt ist die Entwicklung des van der Waals Druckes p nach Potenzen von $\Delta\varrho_{eq}$ gegeben durch

$$p/p_c = 1 + 4\Delta T + 6\Delta T\Delta\varrho_{eq} + 3\Delta T\Delta\varrho_{eq}^2 + \frac{3}{2}\Delta\varrho_{eq}^3 + \dots \qquad (1.2),$$

wobei ΔT die reduzierte Temperatur

$$\Delta T = (T - T_c)/T_c$$

ist, sowie T_c und p_c kritische Temperatur und kritischer Druck bedeuten.

Gl.(1.2) führt unmittelbar auf die folgende explizite Form des Landau-Ansatzes für $\Omega(T, L, \mu; \Delta\varrho)$:

$$\frac{\Omega(T, L, \mu; \Delta\varrho)}{L} = p_c\left[(1+4\Delta T)\Delta\varrho + 3\Delta T\Delta\varrho^2 + \frac{3}{8}\Delta\varrho^4 - \tilde{\mu}(\Delta\varrho+1)\right] \qquad (1.3),$$

wobei $\tilde{\mu}$ das (normierte) chemische Potential

$$\tilde{\mu} = \mu\varrho_c/p_c$$

ist. Die Richtigkeit dieses Ansatzes erkennt man, indem

man die Gleichgewichtsbedingung $\partial\Omega/\partial\Delta\rho = 0$ nach $\tilde{\mu}$ auflöst und $\tilde{\mu}$ wieder in Gl.(1.3) einsetzt (wobei nun $\Delta\rho$ als Gleichgewichtswert $\Delta\rho_{eq}$ aufgefaßt wird). Bis zu Termen 3. Ordnung in $\Delta\rho_{eq}$ ergibt sich dann (unter Benutzung der thermodynamischen Identität $\Omega = -pL$) die Zustandsgleichung (1.2).

Sollen räumliche Fluktuationen in dem System berücksichtigt werden, so ist der Ordnungsparameter $\Delta\rho$ als Funktion des Ortes x aufzufassen:

$$\Delta\rho \longrightarrow \Delta\rho(x) \quad .$$

Das thermodynamische Potential wird dann ein Funktional der räumlichen Dichtefluktuationen

$$\Omega[\Delta\rho] = p_c \int_0^L dx \left[-\tilde{\mu} + (1 + 4\Delta T - \tilde{\mu})\Delta\rho(x) + 3\Delta T \Delta\rho(x)^2 \right.$$

$$\left. + \frac{3}{8}\Delta\rho(x)^4 + \xi^2 \left(\frac{d\Delta\rho(x)}{dx} \right)^2 \right] \qquad (1.4).$$

Der Gradiententerm in (1.4) beeinflußt die Dichtefluktuationen. Starke Fluktuationen werden unterdrückt, da sie mit einem großen positiven Energiebeitrag verbunden sind. Durch den phänomenologischen Parameter ξ wird der Grad dieser Unterdrückung bestimmt. ξ hat die Dimension einer Länge und bestimmt die Korrelation in dem System.

Die Zustandssumme wird nun als Funktionalintegral über alle möglichen räumlichen Dichtevariationen geschrieben

$$Z_G = \int \delta\Delta\rho \, \exp\{-\beta\Omega[\Delta\rho]\}$$

d.h. die Zustandssumme wird ausgedrückt als "Summe" über alle möglichen Dichtevariationen $\Delta\varrho(x)$,wobei jede mit dem entsprechenden Boltzmannfaktor gewichtet wird ($\beta = 1/kT$, k: Boltzmannkonstante). Wie dem formalen Wegintegralsymbol $\int \delta\Delta\varrho$ eine präzise mathematische Bedeutung gegeben wird, ist in zahlreichen Stellen der Literatur beschrieben (siehe z.B. Feynman und Hibbs[13], Gel'fand und Yaglom[14], und insbesondere Scalapino et al.[9]). Der Vollständigkeit halber geben wir hier eine explizite Formel für das Funktionalintegral an:

Dazu wird in dem Funktional $\Omega[\Delta\varrho]$ die Funktion $\Delta\varrho(x)$ durch den entsprechenden Polygonzug ersetzt (Abb. 1.1).

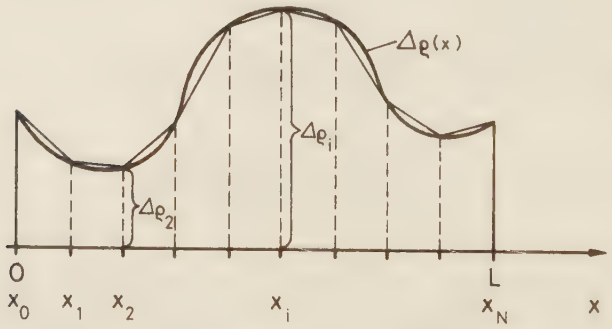

Abb. 1.1: Zur Erläuterung des Funktionalintegrals

Dabei werden periodische Randbedingungen für $\Delta\varrho(x)$ gewählt: $\Delta\varrho(0) = \Delta\varrho(L)$. Es ist dann

$$\Omega[\Delta\varrho] = \rho_c \sum_{i=0}^{N-1} \Delta x \left\{ \xi^2 \left(\frac{\Delta\varrho_{i+1} - \Delta\varrho_i}{\Delta x} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(V(\Delta\varrho_{i+1}) + V(\Delta\varrho_i) \right) \right\}$$

$$= \rho_c \sum_{i=0}^{N-1} \Delta x \left\{ \xi^2 \left(\frac{\Delta\varrho_{i+1} - \Delta\varrho_i}{\Delta x} \right)^2 + V(\Delta\varrho_{i+1}) \right\}$$

wobei $\Delta\varrho_i := \Delta\varrho(x_i)$ und $\Delta x := \frac{L}{N}$ ist. Das Potential $V(\Delta\varrho)$ ist auf Grund von Gl.(1.4) gegeben durch

$$V(\Delta\varrho) = -\tilde{\mu} + (1 + 4\Delta T - \tilde{\mu})\Delta\varrho + 3\Delta T\Delta\varrho^2 + \frac{3}{8}\Delta\varrho^4 \qquad (1.5).$$

Unter dem Funktionalintegral ist dann der Limes $N \to \infty$ des multiplen Integrals über die Funktionswerte $\Delta\varrho_i$ an den Stützstellen x_i zu verstehen:

$$Z_G = \lim_{N\to\infty} \prod_{i=0}^{N-1} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\Delta\varrho_i}{A} \right) \exp\left[-\beta_c \rho_c \sum_{i=0}^{N-1} \Delta x \left\{ \xi^2 \left(\frac{\Delta\varrho_{i+1} - \Delta\varrho_i}{\Delta x} \right)^2 + V(\Delta\varrho_{i+1}) \right\} \right].$$

Dabei ist A ein von Δx abhängender Normierungsfaktor

$$A = \sqrt{\pi \Delta x / \beta_c \rho_c \xi^2}$$

und es wurde β durch β_c ersetzt, da die kritische Temperaturabhängigkeit in dem Funktional $\Omega[\Delta\varrho]$ enthalten ist.

Mittels einer kontinuierlichen Version der für Gittersysteme wohlbekannten Transfermatrixmethode [9] läßt sich nun die Auswertung des Funktionalintegrals auf ein Schrödinger-Eigenwertproblem reduzieren. Die Zustandssumme ist dann gegeben durch

$$Z_G = \sum_n e^{-\beta_c \rho_c L \epsilon_n}$$

wobei ϵ_n die Eigenwerte der Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{1}{4} \frac{1}{(\beta_c \rho_c \xi)^2} \frac{d^2}{d\Delta\varrho^2} + V(\Delta\varrho) \right] \Psi_n(\Delta\varrho) = \epsilon_n \Psi_n(\Delta\varrho) \qquad (1.6)$$

sind, und das Potential $V(\Delta_\varphi)$ in Gl.(1.5) angegeben ist. Im thermodynamischen Limes $L \to \infty$ gilt

$$Z_G \propto e^{-\beta_c p_c L \epsilon_0} \qquad (1.7).$$

Die Gleichgewichtsthermodynamik folgt dann aus (1.7) unmittelbar unter Verwendung der Beziehungen $Z_G = e^{-\beta_c \Omega}$ und $\Omega = -pL$, d.h.

$$p/p_c = -\epsilon_0 \qquad (1.8),$$

wobei die Grundzustandsenergie ϵ_0 eine Funktion der Parameter $\tilde{\mu}$ und ΔT ist. Für die Gleichgewichtsdichte φ gilt ferner

$$\varphi = \left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_T \qquad (1.9),$$

so daß sich die Zustandsgleichung $p = p(T, \varphi)$ durch Elimination von μ aus den Gleichungen (1.8) und (1.9) ergibt.

2. Mittlere Feldtheorie und harmonische Approximation

Das anharmonische unsymmetrische Potential $V(\Delta_\varphi)$ ist in Abb. 1.2 skizziert. Für Bereiche des chemischen Potentials $\tilde{\mu}$, bei denen die Asymmetrie des Potentials genügend stark ausgeprägt ist, ist die Grundzustandsenergie ϵ_0 im wesentlichen bestimmt durch das Minimum des Potentials $V(\varphi)$,

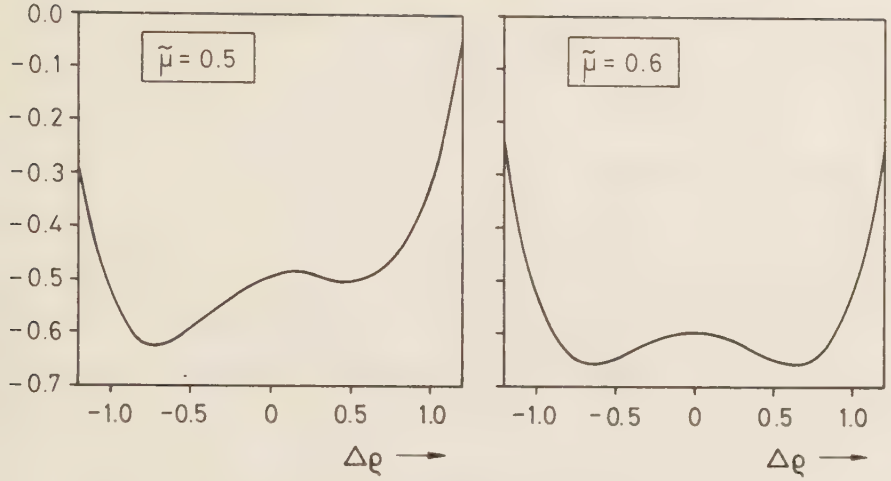

Abb. 1.2: Das Potential $V(\Delta\varrho)$ als Funktion von $\Delta\varrho$ für $\Delta T = -0.1$.

so daß die Mittlerefeldtheorie ein guter Ausgangspunkt zur Diskussion des Eigenwertproblems (Gl.(1.6)) darstellt. Aus der Extremalbedingung $\partial V/\partial\Delta\varrho = 0$ ergibt sich als Bestimmungsgleichung für das Argument $\Delta\varrho^*$, an dem das Potential seinen Extremalwert annimmt, die kubische Gleichung

$$\Delta\varrho^{*3} + 4\Delta T\Delta\varrho^* - \frac{2}{3}\Delta\tilde{\mu} = 0 \qquad (1.10).$$

$\Delta\tilde{\mu}$ bedeutet hier die Abweichung des chemischen Potentials von dem Wert , bei dem das Potential symmetrisch wird:

$$\Delta\tilde{\mu} := \tilde{\mu} - (1 + 4\Delta T) \quad .$$

Gl.(1.10) hat die folgende Lösung für das Argument $\Delta\varrho^*$ des absoluten Minimums:

Sei

$$p := \frac{4}{3}\Delta T \quad \text{und} \quad q = -\frac{1}{3}\Delta\tilde{\mu} \ .$$

sowie die Diskriminante

$$D = q^2 + p^3 \ .$$

Für $D > 0$ ist dann

$$\Delta\varphi^* = u + v \ ,$$

wobei

$$\left.\begin{matrix} u \\ v \end{matrix}\right\} = \sqrt[3]{-q \pm \sqrt{D}} \ .$$

Für $D \leq 0$ ist

$$\Delta\varphi^* = \begin{cases} 2R\cos(\varphi/3 + 2\pi/3) & \text{für } \Delta\tilde{\mu} < 0 \\ 2R\cos(\varphi/3) & \text{für } \Delta\tilde{\mu} \geq 0 \end{cases} \ ,$$

wobei

$$R := \sqrt{|p|} \ , \quad r := R^3 \quad \text{und} \quad \cos\varphi = -q/r \ \text{ist.}$$

In der Molekularfeldnäherung ist

$$\epsilon_0 = V(\Delta\varphi^*)$$

In der parabolischen Approximation wird das Potential $V(\Delta\varphi)$ an der Stelle $\Delta\varphi^*$ bis zu seinem 2.Moment entwickelt. Die Grundzustandsenergie läßt sich dann explizit angeben:

$$\epsilon_0 = V(\Delta\rho^*) + \frac{1}{2\xi/\xi_0}\sqrt{3\Delta T + \frac{9}{4}\Delta\rho^{*2}}$$

mit

$$\xi_0 = 1/\beta_c\rho_c$$

In Abb. 1.3 ist die Grundzustandsenergie als Funktion von $\tilde{\mu}$ für $\Delta T = -0.1$ in der Molekularfeldnäherung und in harmonischer Approximation zusammen mit der exakten, numerischen Lösung dargestellt. Man erkennt, daß durch die harmonische Näherung die exakte Lösung relativ gut approximiert wird, ausgenommen im Übergangsbereich $\tilde{\mu} \approx 1 + 4\Delta T$, wo das Potential annähernd symmetrisch wird.

3. Numerisch exakte Lösung des Anharmonischer Oszillator-Eigenwertproblems

Es existiert eine umfangreiche Literatur über das Anharmonischer Oszillator Eigenwertproblem (Gl.(1.6))[15]. Wir wählen eine leichte Modifikation einer Lösungsmethode, die zuerst von Götze[16] auf den anharmonischen symmetrischen Oszillator angewandt wurde. Dabei wird die Resolvente des Hamiltonoperators

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{4}\frac{1}{(\xi/\xi_0)^2}\frac{d^2}{d\Delta\rho^2} + V(\Delta\rho)$$

in einen S-Kettenbruch entwickelt (Götze benutzte den äquivalenten J-Kettenbruch):

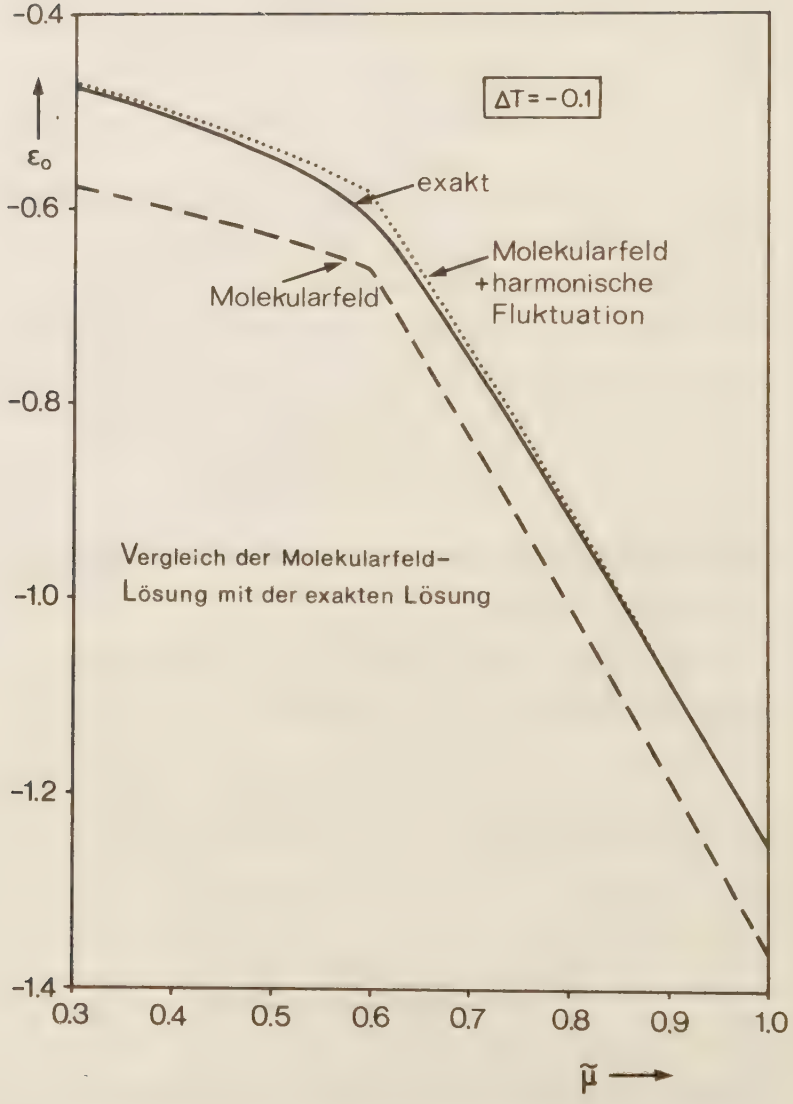

Abb. 1.3: Die Grundzustandsenergie ϵ_o als Funktion des chemischen Potentials für $\mathcal{F}/\xi_o = 5$

$$G(\omega) := \langle test \,|\, \frac{1}{\mathcal{H} - \omega} \,|\, test \rangle$$

$$\simeq - \cfrac{c_0}{\omega - \cfrac{q_1}{1 - \cfrac{e_1}{\omega - \cfrac{q_2}{1 - \ddots}}}} \qquad (1.11).$$

Hier ist $|test\rangle$ eine geeignet zu wählende Testwellenfunktion, und die Teilnenner q_i, e_i lassen sich nach einem von Rutishauser[17] angegebenen Quotienten-Differenzen-Algorithmus aus den Momenten

$$c_n = \langle test \,|\, \mathcal{H}^n \,|\, test \rangle \quad , \quad n = 0, 1, 2, \ldots$$

berechnen. Das Eigenwertspektrum läßt sich dann aus den Polen der Näherungsnenner der abgebrochenen S-Kettenbrüche bestimmen. Diese Methode liefert rasche numerische Konvergenz und löst neben der Grundzustandsenergie auch noch die ersten angeregten Energieeigenwerte verhältnismäßig gut auf[12,16]. Allerdings ist die Konvergenz für das unsymmetrische Potential wesentlich schlechter als im symmetrischen Fall. Es wurden bis zu 30 Momente berechnet, das entspricht einer [14,15] -Padé-Approximation für die Resolvente in Gl.(1.11). Als Testwellenfunktion wurde eine Gaußsche Wellenfunktion $|test\rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \exp(-x^2/2x_0^2)$ mit x_0=0.35 gewählt ($\mathcal{N}$ ist der Normierungsfaktor).

In Abb. 1.4 ist der reduzierte Druck p/p_c als Funktion

von $\tilde{\mu}$ für verschiedene Werte von ΔT dargestellt. Für $\Delta T < 0$ tritt ein Knick in den Isothermen auf, und zwar gerade für den Wert von $\tilde{\mu}$, für den das Potential $V(\Delta_S)$ symmetrisch wird. Während ohne Berücksichtigung der Fluktuationen (d.h. in der Mittlerenfeldtheorie, siehe Abb. 1.3) der Knick sich als scharfe Kante ausprägt, zeigt sich der Effekt der Fluktuationen darin, daß der Übergangsbereich aufgeweicht ist.

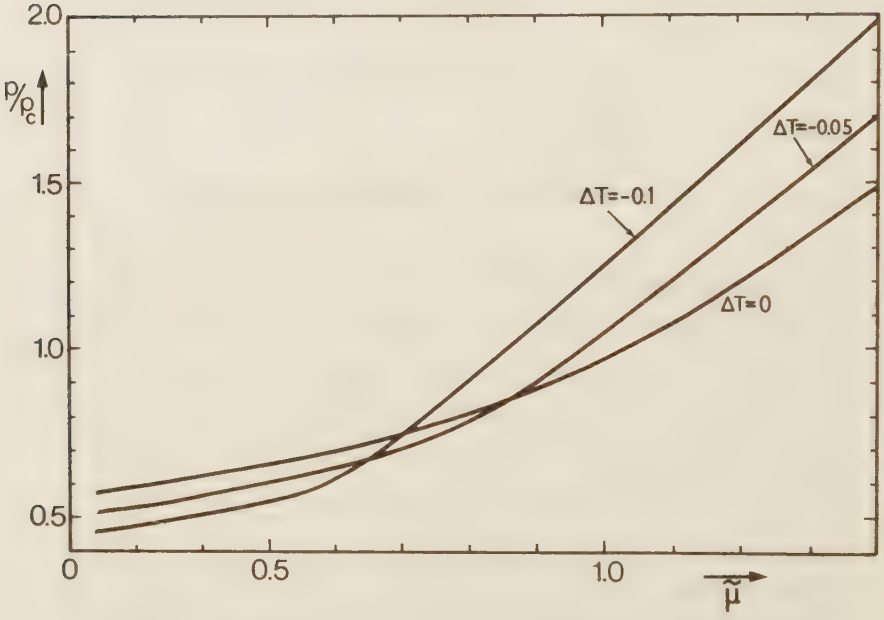

Abb. 1.4: Der reduzierte Druck p/p_c als Funktion von $\tilde{\mu}$ für verschiedene Temperaturen ΔT .

In Abb. 1.5 ist der Einfluß der Korrelation auf die Zustandsgleichung für festes $\Delta T = -0.1$ gezeigt: Für

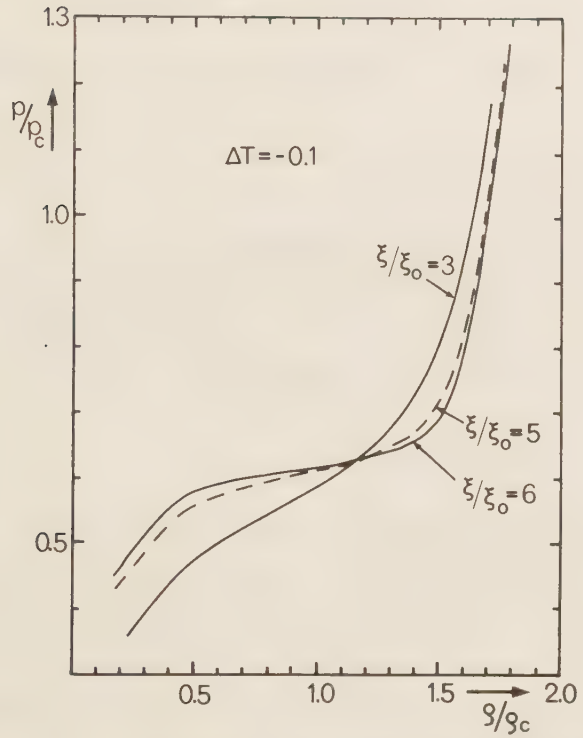

Abb. 1.5 : Der Einfluß des Korrelationsparameters ξ auf die Isothermen

kleines ξ ist der Übergang immer weniger ausgebildet. Für große Werte von ξ tritt dagegen ein scharfer Übergang auf. Der Grenzfall $\xi \to \infty$ entspricht in diesem Bild der Mittlerenfeldtheorie.

Spezifische Wärme

Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist definiert durch

$$C_v = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_v \qquad (1.12),$$

wobei F die Helmholtzsche Freie Energie ist (mit T,L und der Teilchenzahl N als kanonischen Variablen). Die Legendre Transformation vom großkanonischen thermodynamischen Potential $\Omega(T,L,\mu)$ zu $F(T,L,N)$ wird am einfachsten durchgeführt mittels der für ein einkomponentiges System geltenden Beziehung

$$f = \mu\rho - p \quad ,$$

wobei f die Helmholtzsche Freie Energie pro Längeneinheit ist. Der Druck $p(T,\rho)$ wurde bereits angegeben (Abb.1.5). Das chemische Potential $\mu = \mu(T,\rho)$ ergibt sich durch Inversion der Beziehung (1.9). Setzt man schließlich $\rho = \rho_c$, so ergibt sich durch Differentiation aus (1.12) die spezifische Wärme als Funktion der Temperatur auf der kritischen Isochoren. Die numerisch berechnete spezifische Wärme ist in Abb. 1.6 gezeigt. Zum Vergleich ist die spezifische Wärme in der Mittleren Feldtheorie dargestellt, bei der ein Sprung für $T = T_c$ auftritt.

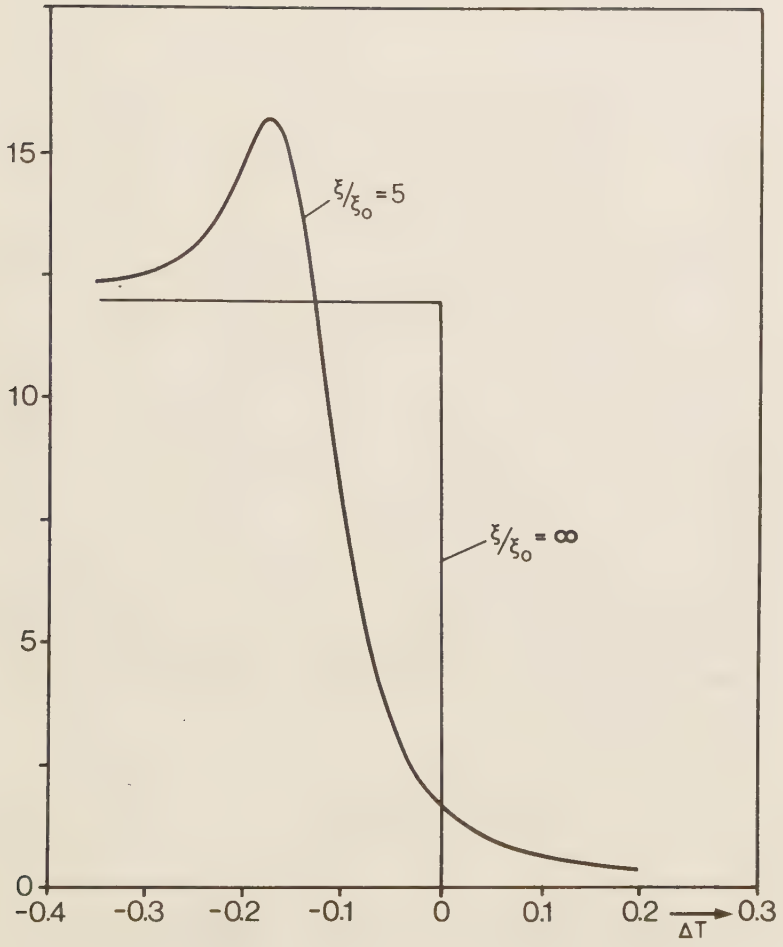

Abb. 1.6: Die spezifische Wärme C_V in Einheiten von $k \frac{\beta_c \rho_c}{g_c}$ auf der kritischen Isochoren

II. Mikroskopischer Ansatz für ein eindimensionales Modellsystem (Klassisches Gas)

1. Das Modellpotential

Nachdem im Kapitel I der Phasenübergang eines eindimensionalen Systems auf der Basis der phänomenologischen Ginzburg-Landau-Entwicklung untersucht wurde, soll nun die Thermodynamik eines eindimensionalen Systems ausgehend von einer mikroskopisch vorgegebenen Wechselwirkung behandelt werden, insbesondere unter dem Aspekt, auf der Basis der mikroskopischen Rechnungen den im vorigen Kapitel benutzten phänomenologischen Ansatz zu begründen und seine Parameter mit den mikroskopischen Parametern in Verbindung zu setzen.

Dazu wird ein System von Teilchen - eingeschränkt auf das eindimensionale Liniensegment der Länge L - betrachtet, in dem eine langreichweitige 2-Teilchenwechselwirkung vorliegt, bestehend aus einem exponentiellen attraktiven und repulsiven Anteil:

$$v(x) = C_H e^{-\gamma_H |x|} - C_L e^{-\gamma_L |x|} \qquad (2.1),$$

wobei C_H, C_L, γ_H, γ_L positive Größen sind.

Bei spezieller Relation unter den Parametern C_H, C_L, γ_H, γ_L ist dieses Wechselwirkungspotential identisch mit dem aus der Molekülphysik wohlbekannten Morse-Potential[18]. In der Statistischen Mechanik hat es seine Anwendung in der Theorie von He^4 gefunden.[19] Eine Skizze des Potentials

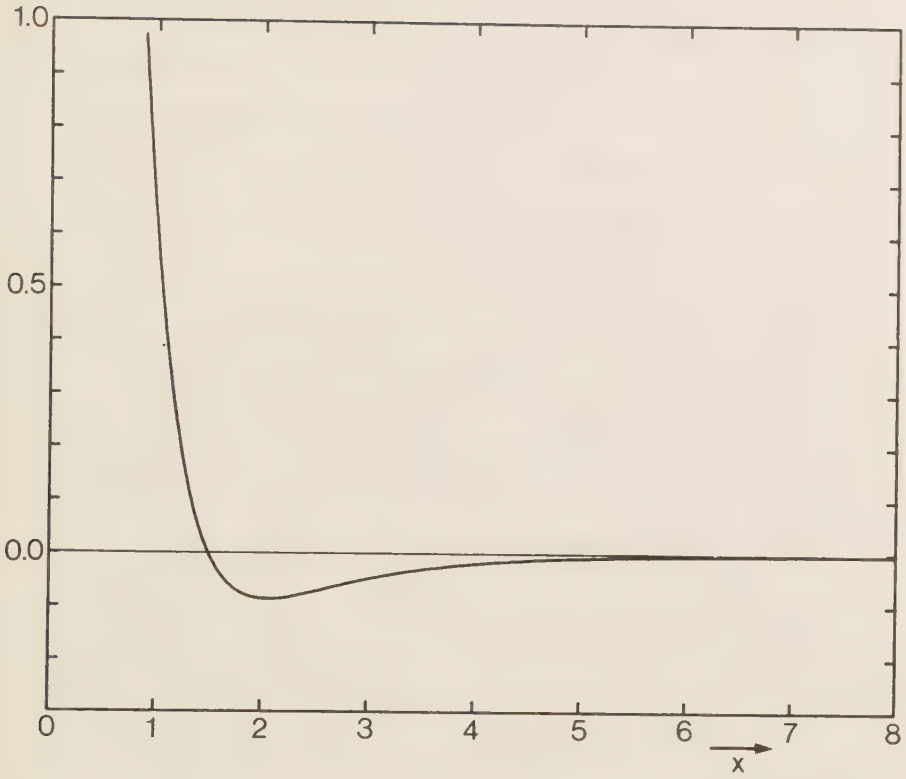

Abb. 2.1 : Das Potential Gl.(2.1) in willkürlichen Einheiten für $C_H=2o$, $C_L=1$, $\gamma_H=3$, $\gamma_L=1$

ist in Abb.2.1 gegeben.

Das Potential (2.1) approximiert bei geeigneter Wahl der Parameter reale 2-Teilchenwechselwirkungen vom Lennard-Jones Typ für einen weiten Bereich von x. Es ist unrealistisch nur insofern, als daß eine endliche Energie mit dem Teilchenabstand x = 0 verbunden ist. Für hinreichend tiefe Temperaturen (bzw. große Werte von C_H), derart daß

$C_H/kT \gg 1$ gilt, fällt diese physikalische Schwäche des Modellpotentials aber nicht ins Gewicht.

Von dem von KUH[2] benutzten Potential unterscheidet sich die Wechselwirkung (2.1) im repulsiven Anteil $v_{H.C.}(x)$. Indem man den Ansatz

$$v_{H.C.}(x) \equiv C_H e^{-\gamma_H |x|} = C_{0H} e^{-\gamma_H (|x|-b)}$$

macht und den Limes $\gamma_H \to \infty$ betrachtet, wird der Zusammenhang mit dem Potential von KUH hergestellt (b hat dann die Bedeutung des "hard core"-Durchmessers). Unter Weglassung des attraktiven Anteils in (2.1) ergibt sich in demselben Limes die Wechselwirkung für ein eindimensionales Gas harter "Kugeln", das sogenannte Tonks-Gas[3].

Es soll nun wie folgt vorgegangen werden: Zunächst wird gezeigt, daß das Problem der Berechnung der Großkanonischen Zustandssumme mit dem Potential (2.1) auf ein nicht-hermitesches Eigenwertproblem zurückgeführt werden kann. Zwei verschiedene, äußerlich sehr unterschiedliche Formulierungen, die mit Formulierung(I) und Formulierung(II) bezeichnet werden, sind dabei von Nutzen: In der Formulierung(I) wird man auf ein Schrödinger-Eigenwertproblem geführt, das für hohe Temperaturen störungstheoretisch zu lösen ist. In der Formulierung(II) erhält man eine Lineare Differentialgleichung mit verschobenem Argument, die sich für tiefe Temperaturen iterativ lösen läßt.

Es werden daher Formulierung(I) und Formulierung(II) auch als Hochtemperaturbereich und Tieftemperaturbereich unterschieden.

Nach der Aufstellung der grundsätzlichen Gleichungen wird dann das rein repulsive ("soft core"-) System ohne den attraktiven Anteil der Wechselwirkung betrachtet. (Für das Potential $v_{H.C.}(x) = C_H e^{-\gamma_H |x|}$ gibt es bisher nur eine exakte Rechnung[11] und zwar in dem Kac-Limes $\gamma_H \to 0$, $C_H \propto \gamma_H$.) Der attraktive Anteil wird schließlich als Störung an dem "soft core"-Referenzsystem aufgefaßt und in der Born-Oppenheimer Approximation behandelt.

2. Die grundlegenden Gleichungen

Da die Berücksichtigung des attraktiven Anteils in (2.1) auf Grund der formalen Ähnlichkeit mit dem repulsiven Anteil eine triviale Erweiterung bedeutet, wird die Herleitung nur für das rein repulsive System durchgeführt. Die Gleichungen, die unter Einbeziehung des attraktiven Anteils resultieren, werden - soweit erforderlich - am Ende angegeben. Sofern die Größen C und γ ohne Index auftreten, ist immer C_H und γ_H gemeint.

Für das Potential $v(x) = C e^{-\gamma |x|}$ läßt sich der Zusammenhang

$$\langle vac \mid e^{-L\mathcal{H}} \mid vac \rangle = \mathcal{Z}_G$$

zwischen der Großkanonischen Zustandssumme $\mathcal{Z}_G$ und dem Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = \gamma a^+ a - z e^{i\lambda a^+} e^{i\lambda a} \qquad (2.2)$$

herstellen. Dabei sind a, a^+ Bose-Operatoren (also $[a, a^+] = 1$ $[a,a] = [a^+, a^+] = 0$) mit dem Vakuumzustand $|vac\rangle$: $a|vac\rangle = 0$. z ist hier die (reelle) Kopplungskonstante, die mit der Aktivität

$$z = e^{\beta\mu}\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta\hbar^2}}$$

identifiziert wird. (m ist die Masse der Teilchen, $\hbar$ die Plancksche Wirkungskonstante/2π.) Der Parameter λ ist definiert durch

$$\lambda = \sqrt{\beta C} \qquad (2.3)\,.$$

Wie im Appendix I beschrieben wird, läßt sich durch Entwicklung von $exp(-L\mathcal{H})$ in eine formale Feynman-Störungsreihe zeigen, daß der Vakuumerwartungswert $\langle vac|exp(-L\mathcal{H})|vac\rangle$ identisch ist mit der klassischen Großkanonischen Zustandssumme Z_G für ein System von Teilchen mit der repulsiven Wechselwirkung $v(x) = C\,exp(-\gamma|x|)$

$$\langle vac|e^{-L\mathcal{H}}|vac\rangle = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N \equiv Z_G \qquad (2.4),$$

wobei Q_N das Konfigurationsintegral ist:

$$Q_N = \frac{1}{N!}\int_0^L dx_1 \cdots \int_0^L dx_N \, exp\left\{-\beta \sum_{i>j=1}^{N} v(x_i - x_j)\right\} \qquad (2.5).$$

In derselben Weise läßt sich zeigen (Appendix I), daß die Korrelationsfunktion $g(x_1, x_2)$ sich in der folgenden Weise ausdrücken läßt:

$$g(x_1, x_2) \equiv \frac{1}{\rho^2}\frac{1}{Z_G}\sum_{N\geq 2}^{\infty} z^N \frac{1}{(N-2)!}\int_0^L dx_3 \cdots \int_0^L dx_N \, exp\left\{-\beta \sum_{i>j=1}^{N} v(x_i - x_j)\right\}$$

$$= \frac{1}{\rho^2} \frac{1}{\langle vac | e^{-L\mathcal{H}} | vac \rangle} \langle vac | e^{-(L-x_2)\mathcal{H}} \mathcal{H}_I e^{-(x_2-x_1)\mathcal{H}} \mathcal{H}_I e^{-x_1\mathcal{H}} | vac \rangle \quad (2.6),$$

wobei $x_2 \geq x_1$ angenommen wurde und

$$\mathcal{H}_I = -z\, e^{i\lambda a^+} e^{i\lambda a}$$

ist. (ρ bedeutet die Teilchendichte.)

Gl.(2.4) setzt die Großkanonische Zustandssumme Z_G in einfacher Weise mit dem Hamiltonian $\mathcal{H}$ in Beziehung. Es liegt nahe, nach den Eigenwerten von $\mathcal{H}$ zu suchen und im thermodynamischen Limes $L \to \infty$ das Großkanonische Potential $\Omega = -\frac{1}{\beta} \ln Z_G$ mit der Grundzustandsenergie ϵ_0 von $\mathcal{H}$ in Verbindung zu setzen.

Unglücklicherweise ist $\mathcal{H}$ ein nicht-selbstadjungierter, unbeschränkter Operator, so daß die allgemeinen und grundlegenden Sätze über die Spektraleigenschaften selbstadjungierter Operatoren hier nicht anwendbar sind. Deshalb sei an dieser Stelle eine kurze Bemerkung über die Behandlung der Eigenzustände von nichtselbstadjungierten Operatoren eingefügt[20,21]:

Es erweist sich als nützlich, zwischen "rechten" und "linken" Eigenzuständen von nichtselbstadjungierten Operatoren zu unterscheiden. Sei ϵ_n Eigenwert von $\mathcal{H}$ mit dem "rechten" Eigenzustand $|f_n\rangle$

$$\mathcal{H} |f_n\rangle = \epsilon_n |f_n\rangle \quad .$$

Dann tritt ϵ_n^* im Spektrum von $\mathcal{H}^+$ mit einem Eigenzustand

$|g_n\rangle$ auf:

$$\mathcal{H}^+ |g_n\rangle = \epsilon_n^* |g_n\rangle \quad ,$$

woraus, indem man das hermitesch adjungierte nimmt, folgt

$$\langle g_n | \mathcal{H} = \epsilon_n \langle g_n |$$

d.h. $\langle g_n |$ ist "linker" Eigenzustand zu $\mathcal{H}$. Wie bei hermiteschen Operatoren ergibt sich die Orthogonalität

$$\langle g_n | f_n \rangle \propto \delta_{n,m}$$

zwischen rechten und linken Eigenvektoren. (Von einer möglichen Entartung der Eigenzustände wird abgesehen.) Unter der Annahme der Vollständigkeit des Biorthogonalsystems $|g_n\rangle$, $|f_n\rangle$ läßt sich dann mit kleinen formalen Modifikationen die aus der Theorie der selbstadjungierten Operatoren vertraute Analyse durchführen.

In dem hier vorliegenden Fall hat der Hamiltonoperator $\mathcal{H}$ (Gl.(2.2)) noch die folgenden speziellen Symmetrien:

1. $\mathcal{H}$ ist symmetrisch:

$$\mathcal{H}^+ = \mathcal{H}^* \qquad (2.7)$$

sowie

2. der hermitesch adjungierte Operator ergibt sich aus $\mathcal{H}$ durch Paritätstransformation (siehe z.B. Gl.(2.13))

$$\mathcal{H}^+ = \mathcal{P} \mathcal{H} \mathcal{P}^{-1} \qquad (2.8)$$

Aus (2.7) ergibt sich, daß der Zusammenhang zwischen rechten und linken Eigenvektoren einfach durch

$$|g_n\rangle = |f_n\rangle^*$$

gegeben ist, während zusätzlich aus der Paritätssymmetrie (2.8) folgt, daß die Eigenwerte immer in konjugiert komplexen Paaren auftreten.

Die thermodynamischen Gleichungen im Limes $L \to \infty$

a) Die Zustandsgleichung

Durch Entwicklung des Vakuumzustands in Gl.(2.4) nach "rechten" Eigenfunktionen $|f_n\rangle$ von $\mathcal{H}$ läßt sich im Grenzfall großer L die Proportionalität

$$Z_G \propto e^{-L\epsilon_0}$$

herstellen, wobei ϵ_0 den Eigenwert mit dem kleinsten Realteil bedeutet. Wegen der thermodynamischen Identität $pL = \frac{1}{\beta} \ln Z_G$ für den Druck p ergibt sich dann im Limes $L \to \infty$

$$\beta p = -\epsilon_0 \qquad (2.9)$$

sowie für die Dichte ρ

$$\rho = -z \frac{\partial \epsilon_0}{\partial z} \qquad (2.10),$$

wobei ϵ_0 als Funktion der thermodynamischen Variablen z und T aufzufassen ist. Elimination von z aus (2.9) und (2.1o) liefert die Zustandsgleichung.

Aus (2.9) ersiehtman, daß aus thermodynamischen Gründen ϵ_0 reell und negativ sein muß.

b) Korrelationsfunktion

Analog zu a) läßt sich durch Entwicklung des Vakuums in Gl.(2.6) nach rechten und linken Eigenfunktionen von $\mathcal{H}$ zeigen, daß im Grenzfall $L\to\infty$ sowie $x_1\to\infty$ und $(L-x_2)\to\infty$ (Ausschließung von Randeffekten) sich $g(x_1,x_2)$ in der folgenden Weise asymptotisch darstellen läßt:

$$g(x_1,x_2)\simeq \frac{1}{\rho^2}\frac{\langle g_0|B|f_0\rangle}{\langle g_0|f_0\rangle}\,e^{(x_2-x_1)\epsilon_0} \qquad (2.11)$$

wobei B der Operator

$$B=\mathcal{H}_I\,e^{-(x_2-x_1)\mathcal{H}}\,\mathcal{H}_I$$

ist, und $|g_0\rangle$, $|f_0\rangle$ die exakten ("linken" und "rechten") Grundzustandswellenfunktionen bedeuten.

Unter der Annahme, daß der 1. angeregte Eigenwert ϵ_1 komplex ist: $\epsilon_1=\epsilon_1^{(R)}+i\epsilon_1^{(I)}$, sowie wegen der Eigenschaft, daß sowohl ϵ_1 als auch ϵ_1^* im Spektrum von $\mathcal{H}$ auftreten, und wegen der Paritätssymmetrie (2.8) läßt sich durch Einschieben der Identität im Matrixelement von (2.11) die Korrelationsfunktion in der folgenden Form ausdrücken

$$g(x_1,x_2) \simeq 1 + \frac{1}{\rho^2} 2M\, e^{-(x_2-x_1)(\epsilon_1^{(R)}-\epsilon_0)} \cos\left[(x_2-x_1)\epsilon_1^{(I)} - \varphi\right] \quad (2.12),$$

wobei M dem Modulus des Quadrates des Überlappmatrixelementes proportional ist und φ durch seine Phase gegeben ist:

$$\mathcal{M} \equiv M e^{i\varphi} = \frac{\langle g_0 | \mathcal{H}_I | f_1 \rangle \langle g_1 | \mathcal{H}_I | f_0 \rangle}{\langle g_0 | f_0 \rangle \langle g_1 | f_1 \rangle}$$

Höher angeregte Zwischenzustände als der 1. wurden in (2.12) vernachlässigt, d.h. (2.12) ist eine Näherung, die für große Abstände gültig ist.

3. Formulierung des Eigenwertproblems

Formulierung(I):Harmonischer Oszillator mit komplexem Potential

Durch die Darstellung

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(x + \frac{d}{dx}\right)$$

und

$$a^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(x - \frac{d}{dx}\right)$$

mit dem Vakuumzustand $|vac\rangle = \frac{1}{\pi^{1/4}} \exp(-x^2/2)$ schreibt sich das Eigenwertproblem für den Hamiltonoperator $\mathcal{H}$ in der Ortsdarstellung

$$\left\{\frac{1}{2}\gamma\left[-\frac{d^2}{dx^2} + x^2 - 1\right] - \zeta e^{i\sqrt{2\beta c}\,x}\right\} f(x) = \epsilon f(x) \quad (2.13),$$

wobei ζ eine renormierte Aktivität ist

$$\zeta = z\, e^{\frac{1}{2}\beta C} \quad .$$

Unter Berücksichtigung des attraktiven Anteils im Wechselwirkungspotential ergibt sich entsprechend eine partielle Differentialgleichung:

$$\left\{ \frac{1}{2}\gamma_H \left[-\frac{\partial^2}{\partial x^2} + x^2 - 1 \right] + \frac{1}{2}\gamma_L \left[-\frac{\partial^2}{\partial y^2} + y^2 - 1 \right] - \zeta^* e^{i\sqrt{2\beta C_H}\,x}\, e^{-\sqrt{2\beta C_L}\,y} \right\} f(x,y) = \epsilon f(x,y) \qquad (2.14),$$

wobei

$$\zeta^* = \zeta\, e^{-\frac{1}{2}\beta C_L}$$

ist.

Formulierung(II): Lineare Differentialgleichung mit voreilendem Argument

Eine äquivalente Formulierung des Problems wurde von Baxter[10] vor gut einer Dekade angegeben: Durch Addition eines fiktiven Teilchens am Rand des Systems erweist es sich (in einer Dimension) als möglich, mittels Ableitung des Konfigurationsintegrals nach der Länge L eine Rekursionsformel herzuleiten, die das Konfigurationsintegral Q_N mit Q_{N-1} in Verbindung setzt. Durch Übergang zur Großkanonischen Gesamtheit ergibt sich schließlich eine Lineare Differentialgleichung mit verschobenem Argument:

$$\gamma x \frac{d}{dx}\psi(x) - z\, e^{-\beta C x}\, \psi(x+1) = \epsilon \psi(x) \qquad (2.15),$$

wobei nun die Eigenwertbedingung dadurch gegeben ist, daß $\psi(x)$ an der Stelle x = 0 eine in eine Taylorreihe entwickelbare Funktion ist.[10] Die Thermodynamik ist wieder durch die Beziehungen (2.9) und (2.1o) gegeben.

Gl.(2.15) läßt sich auch aus dem weiter oben dargestellten Operatorformalismus gewinnen: Durch die Ähnlichkeitstransformation

$$\psi(x) = e^{\beta c x^2/2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi\, e^{i\sqrt{2\beta c}\, x \xi}\, e^{-\xi^2/2} f(\xi) \qquad (2.16)$$

erhält man für die Operatoren a, a^+ die Darstellung

$$a \longrightarrow \frac{1}{i\sqrt{\beta c}} \frac{d}{dx}$$

$$a^+ \longrightarrow i\sqrt{\beta c}\, x$$

so daß Gl.(2.15) sofort aus Gl.(2.2) folgt.

Für $x \to \infty$ ist die asymptotische Lösung von (2.15)

$$\psi(x) \simeq x^{\epsilon/\gamma} \qquad (2.17)$$

Durch Umformung erhält man aus (2.15)

$$x^{\epsilon/\gamma+1} \frac{d}{dx}\left[x^{-\epsilon/\gamma} \psi(x)\right] = z/\gamma\, e^{-\beta c x}\, \psi(x+1)$$

bzw. durch Integration unter Berücksichtigung des asymptotischen Verhaltens von $\psi(x)$

$$\psi(x) = x^{\epsilon/\gamma}\left[1 - z/\gamma \int_x^{\infty} \frac{e^{-\beta c \xi}}{\xi^{\epsilon/\gamma+1}} \psi(\xi+1)\, d\xi\right] \qquad (2.18a).$$

Da $\psi(x)$ für $x=0$ in eine Taylorreihe entwickelbar sein soll, erhält man (wegen $\epsilon<0$) die Eigenwertbedingung

$$\frac{1}{z/\gamma} = \int_0^\infty \frac{e^{-\beta C\xi}}{\xi^{a_\gamma+1}} \psi(\xi+1)\, d\xi \qquad (2.18b)$$

Wie schon weiter oben erwähnt, sind sowohl Formulierung(I) (Gl.(2.13)) als auch Formulierung(II) (Gl.(2.18)) zur Bestimmung des kleinsten Eigenwertes des nicht-hermiteschen Hamiltonoperators (2.2) nützlich: Bei der Lösung des Problems in der Formulierung(I) zeigt sich die im Kapitel I bereits verwendete Momentenmethode als erfolgreich, bei der die Resolvente des Hamiltonoperators in der Schrödinger-Darstellung (Gl.(2.13)) in einen S-Kettenbruch entwickelt wird, und die Eigenwerte aus den Polen des abgebrochenen Kettenbruches bestimmt werden. Allerdings ist das Verfahren nur für hohe Temperaturen konvergent. Für tiefe Temperaturen ist es daher angebracht, durch direkte Integration der in der Formulierung(II) angegebenen Gleichungen (2.18a) und (2.18b) das Problem zu lösen (Integrationsmethode). Die Integrationsmethode ist außerordentlich schnell konvergent für tiefe Temperaturen und liefert die wichtigen, asymptotisch exakten Formeln für den Limes $T \to 0$.

Unter Einbeziehung der attraktiven Wechselwirkung ergibt sich in der Formulierung(II) eine partielle Differentialgleichung (analog zu (2.15)), wobei eine Verschiebung sowohl in der x-Variablen als auch in der y-Variablen auftritt. Da in den späteren Abschnitten bei Berücksichtigung der attraktiven Wechselwirkung in der adiabatischen

Näherung von der Formulierung(I) (Gl.(2.14)) ausgegangen wird, verzichten wir hier auf die Angabe der entsprechenden Gleichung.

4. Lösung für das rein repulsive System

Entsprechend dem weiter oben skizzierten Programm wird zunächst die Statistische Mechanik eines eindimensionalen Systems mit der rein repulsiven Wechselwirkung

$$v(x) = C e^{-\gamma|x|}$$

untersucht.

a) Hochtemperaturbereich

Bei der Lösung im Hochtemperaturbereich greifen wir auf die im Kapitel I für den anharmonischen Oszillator benutzte Lösungsmethode (Kettenbruchentwicklung der Resolvente) zurück. Das einzige Problem ist dann die Berechnung der Momente.

In niedriger Ordnung von N lassen sich die Momente $c_N = \langle vac | \mathcal{H}^N | vac \rangle$ in der Darstellung (2.13) leicht analytisch berechnen. So ist

$$c_0 = 1$$

$$c_1 = -z \quad ,$$

so daß in der [0,1] Padé-Approximation die Resolvente

$$g(\omega) = -\frac{1}{\omega + z}$$

ist und damit in der 1. Näherung

$$\epsilon_0^{(1)} = -z$$

gilt. Dies ist gerade der Ideales-Gas-Limes.

Die Berechnung der höheren Momente wird zunehmend involvierter. Die allgemeine Struktur des N.ten Momentes ist für $N \geq 2$

$$C_N = \sum_{\nu=2}^{N} (-z)^{\nu} \int^{N-\nu} e^{-\frac{\nu(\nu-1)}{2}\lambda^2} P_{N-\nu}^{(N)}(\lambda^2) \qquad (2.19),$$

wobei λ in (2.3) definiert war und $P_{N-\nu}^{(N)}(\lambda^2)$ ein Polynom vom Grade $(N-\nu)$ in λ^2 ist. Die expliziten Ausdrücke für die Koeffizientenpolynome $P_{N-\nu}^{(N)}(\lambda^2)$ für $N = 2,\ldots,7$ sind am Ende von Appendix II angegeben.

Auf Grund der Form des Hamiltonoperators (siehe Gl.(2.13)) erzeugt die sukzessive Anwendung von $\mathcal{H}$ auf die Testwellenfunktion $f_{test}(x) = \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-x^2/2}$ immer wieder Potenzen und Exponentiale in x, so daß sich zur Berechnung der höheren Momente ein Rekursionsschema aufstellen läßt, das im Appendix II beschrieben ist.

Es wurden bis zu 30 Momente berechnet. Das entspricht einer [14,15]-Padé-Approximation für die Resolvente. In Tab.1 sind die aus der Folge der [N-1,N] -Padé-Approximationen (N=1,2,...,15) berechneten Werte für die Grundzustandsenergie $\epsilon_0^{(N)}$ für verschiedene Temperaturen und verschiedene Werte der "Kopplungskonstanten" z wiedergegeben. Dabei ist $\tilde{T}$ die Temperatur in charakteristischen Einheiten:

$$\tilde{T} = kT/c$$

	Grundzustandsenergie $\epsilon_o^{(N)}/\gamma$			
N	$\tilde{T}=1o$	$\tilde{T}=1$	$\tilde{T}=o.5$	$z/\gamma=3.o$ fest
1	-3.ooooo	-3.ooooo	-3.ooooo	
2	-2.1o9936±io.253473	-1.32584o	-o.956985	
3	-2.423477	-1.299125	-1.o4493o	
4	-2.419346	-1.3o7542	-1.o11443	
5	-2.419333	-1.3o6587	-1.o22632	
6	-2.419333	-1.3o7o33	-1.o18948	
7	-2.419333	-1.3o7o13	-1.o2o1o2	
8	-2.419333	-1.3o7o73	-1.o19737	
9	-2.419333	-1.3o7o67	-1.o19853	
1o	-2.419333	-1.3o7o95	-1.o19811	
11	-2.419333	-1.3o7155	-1.o19698	
12	-2.419333	-1.3o71o3	-1.o19811	
13	-2.419333	-1.3o71o6	-1.o19825	
14	-2.419333	-1.3o71o5	-1.o19823	
15	-2.419333	-1.3o71o6	-1.o19824	

	Grundzustandsenergie $\epsilon_o^{(N)}/\gamma$			
N	$z/\gamma=o.25$	$z/\gamma=1.o$	$z/\gamma=4.o$	$\tilde{T}=1$ fest
1	-o.25ooo	-1.ooooo	-4.ooooo	
2	-o.2o6723	-o.63oo91	-1.536659	
3	-o.214122	-o.64o254	-1.524474	
4	-o.212583	-o.639374	-1.538543	
5	-o.21281o	-o.63956o	-1.5384o4	
6	-o.212777	-o.639544	-1.541o88	
7	-o.212782	-o.639552	-1.52oo35	
8	-o.212781	-o.639552	-1.54176o	
9	-o.212781	-o.639552	-1.542o38	
1o	-o.212781	-o.639551	-1.5419o2	
11	-o.212781	-o.639553	-1.541935	
12	-o.212781	-o.639553	-1.541923	
13	-o.212781	-o.639553	-1.541923	
14	-o.212781	-o.639553	-1.541926	
15	-o.212781	-o.639553	-1.541926	

Tab. 1: Konvergenzverhalten bei der Momentenmethode

Außerdem sind in Tab. 2a sämtliche in der N.ten Approximation (N=15) berechneten Pole ω_n der Resolvente (n=1,2,...,15) aufgeführt. Der Konvergenztest zeigt, daß die niedrigsten Pole ω_n (n=1,...,4) mit den 4 niedrigsten Eigenwerten $\epsilon_i^{(N)}$ (i=o,1,2,3) des Spektrums zu identifizieren sind (Tab. 2b)

a) Sämtliche Pole

n	ω_n
1	-o.212781
2	o.97o276
3	2.1o29oo
4	3.174646
5	4.1678oo
6	6.o45214
7	6.2294o3 ± i 2.54882o
8	
9	7.5161o6 ± i 4.165791
1o	
11	8.447123 ± i 6.2o9947
12	
13	9.899224 ± i 9.1818o8
14	
15	6.2773o9

b) Die niedrigsten aufgelösten Eigenwerte

i	$\epsilon_i^{(15)}/\gamma$
o	-o.212781
1	o.97o27
2	2.1o29
3	3.17

Tab.2 : Die in der [14,15] Padé-Approximation berechneten Pole ω_n der Resolvente für $\tilde{T}$=1.o und z/γ=o.25

Abb. 2.2 zeigt ϵ_o/γ als Funktion der Aktivität z (durchgezogene Kurven). Für hohe Temperaturen nähern sich die Isothermen immer mehr dem Grenzfall für ein Ideales Gas: $\epsilon_o = -\tilde{T}$ an.

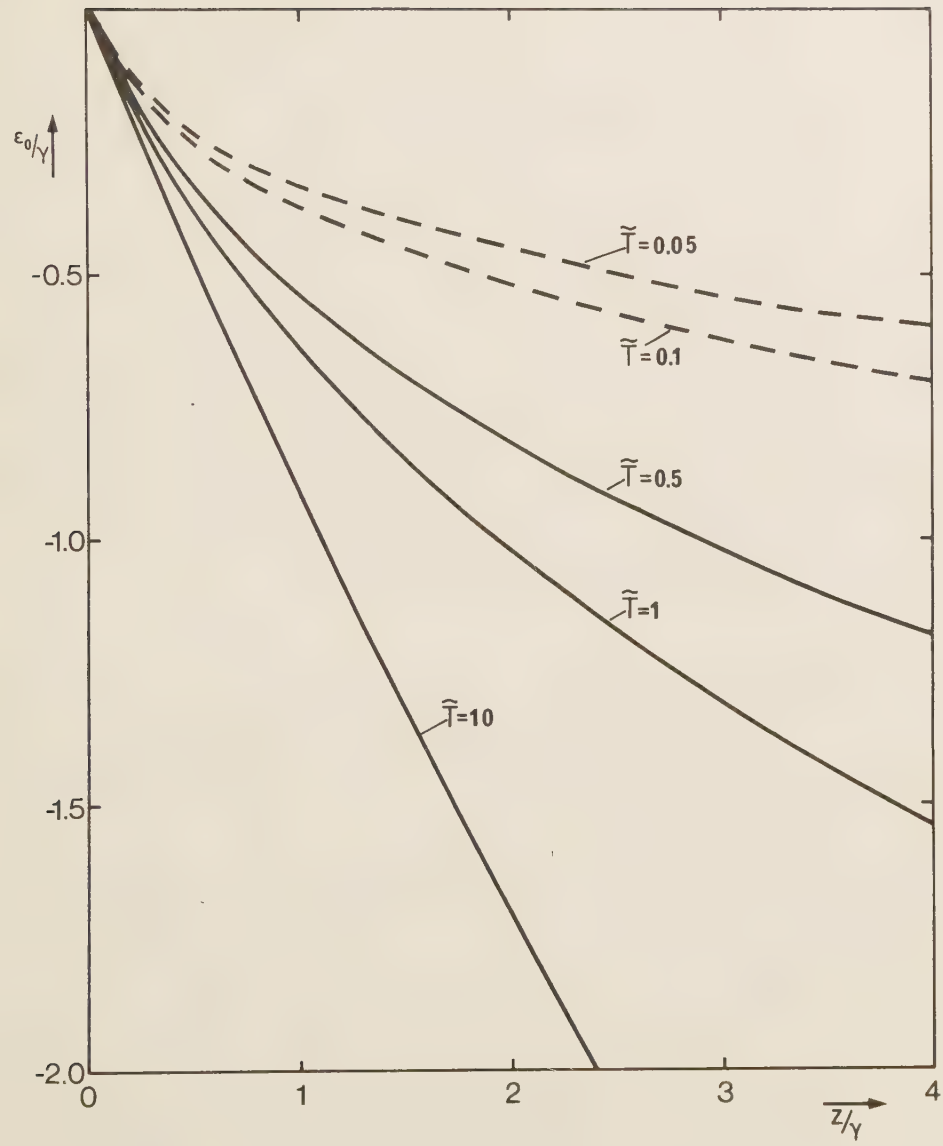

Abb. 2.2: Die Grundzustandsenergie ϵ_0 als Funktion von z
Durchgezogene Linien: Nach Momentenmethode berechnet
Gestrichelte Linien: Nach Integrationsmethode

Die kritische Betrachtung der numerischen Resultate zeigt, daß die Momentenmethode gute Konvergenz für $\tilde{T} > 0.5$ aufweist. Für Temperaturen $\tilde{T} \leq 0.5$ liefert die Momentenmethode jedoch kaum noch brauchbare Resultate und für $T \leq 0.1$ liegt schließlich keine Konvergenz mehr vor. Dies hängt damit zusammen, daß für tiefe Temperaturen das komplexe Potential in Gl.(2.13) starke Oszillationen aufweist sowie seine Amplitude exponentiell anwächst, so daß die Momentenmethode, die im wesentlichen eine störungstheoretische Methode ist, versagt. Die mangelnde Konvergenz der Momentenmethode für tiefe Temperaturen führt dazu, das Eigenwertproblem in diesem Temperaturbereich mit der Integrationsmethode zu behandeln.

b) Tieftemperaturbereich

Ausgangspunkt sind die im Abschnitt 3 angegebenen Gleichungen (2.18a) und (2.18b), deren selbstkonsistente Lösung zu finden ist.

Zunächst seien die Gleichungen im Grenzfall sehr tiefer Temperaturen betrachtet: Für $T \to 0$ fällt der Exponentialfaktor in (2.15) mit wachsendem x sehr rasch ab, so daß das Gebiet um x=1 schon zum asymptotischen Regime zählt. Dann liegt das Argument der Wellenfunktion ψ in Gl.(2.18b) für alle ξ im asymptotischen Gebiet, so daß man ψ durch seine asymptotische Form (2.17) ersetzen kann. Damit geht (2.18b) über in das Integral

$$\frac{1}{z/\gamma} = \int_0^\infty \frac{e^{-\beta c \xi}}{\xi^{\epsilon/\gamma+1}} (\xi+1)^{\epsilon/\gamma} d\xi \qquad (2.20a)$$

bzw.

$$\frac{1}{z^{1/\gamma}} = \Gamma(-\epsilon/\gamma)\, U(-\epsilon/\gamma, 1, \beta C) \qquad (2.2ob)$$

nach Ref.22 Gl.(13.2.5). Hier bedeutet $\Gamma(a)$ die Gammafunktion und U(a,b,c) ist bis auf einen Faktor gleich der Whittaker-Funktion (Ref.22 Gl.(13.1.33) und Gl.(13.1.6)). (2.2ob) stellt eine implizite Gleichung zur Bestimmung der Funktion $\epsilon(z)$ dar.

Obwohl die Integralbeziehung (2.2oa) nur für negatives ϵ gilt, läßt sich zeigen, daß die Eigenwertbedingung (2.2ob) analytisch fortgesetzt werden kann, so daß der Gültigkeitsbereich von (2.2ob) auch auf positive Energien ϵ ausgedehnt werden kann (wenn auch die Integraldarstellung, die von (2.2oa) zu (2.2ob) führt,für positive ϵ nicht mehr gilt). Das Verfahren ist im Appendix III näher beschrieben und beruht im wesentlichen darauf, daß man für positives ϵ in dem Integral in der eckigen Klammer von Gl.(2.18a) (wobei wieder $\psi(\xi+1)$ durch $(\xi+1)^{\epsilon/\gamma}$ ersetzt ist) durch partielle Integration den für $x \to 0$ singulären Anteil $\propto x^{-\epsilon/\gamma}$ isoliert.

Für $T \to 0$ (ϵ/γ endlich) ist die asymptotische Form von (2.2ob)

$$\frac{1}{z^{1/\gamma}} \simeq \Gamma(-\epsilon/\gamma)(\beta C)^{\epsilon/\gamma} \qquad (2.21)$$

In Abb.2.3 ist die rechte Seite von Gl.(2.21) als Funktion von ϵ/γ dargestellt. Aus der Abbildung ist das Verhalten

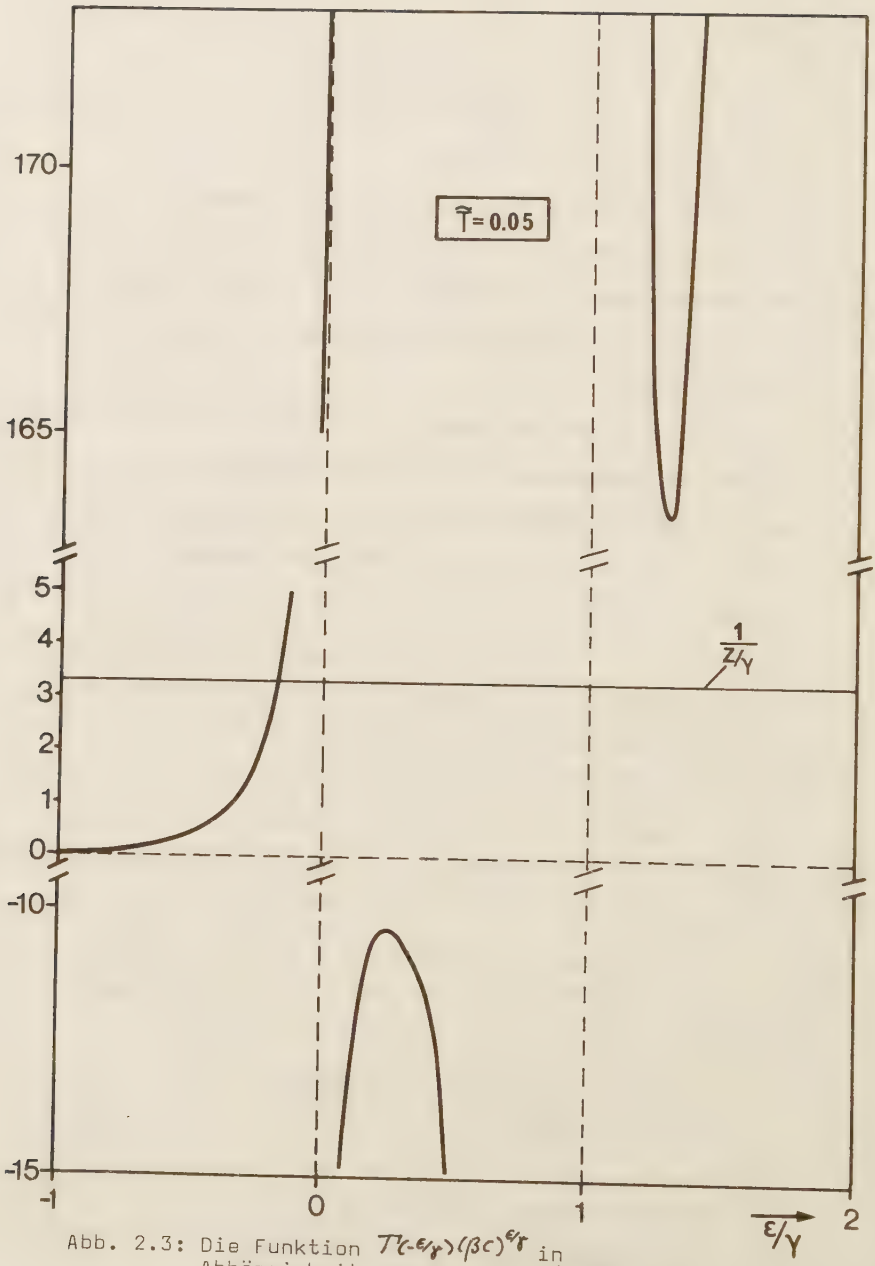

Abb. 2.3: Die Funktion $T(\epsilon-\epsilon/\gamma)(\beta c)^{\epsilon/\gamma}$ in Abhängigkeit von ϵ/γ für $1/\beta c \equiv \tilde{T} = 0.05$

des gesamten Spektrums des Eigenwertproblems in Abhängigkeit von z zu entnehmen: Zunächst erkennt man, daß es immer einen reellen negativen Eigenwert gibt.Da die Struktur der Gammafunktion mit ihren Polen an den Stellen o,-1,-2,... im wesentlichen erhalten bleibt, erhält man für $z \to 0$ (Ideales Gas) wieder das Spektrum des harmonischen Oszillators $\epsilon_n/\gamma = n$ (n=o,1,2,...). Für große Werte von z (≙ große Dichten) wandern die angeregten Eigenwerte in die Komplexe Ebene ab, was das Auftreten von Oszillationen in der Korrelationsfunktion (Gl.(2.12)) verursacht.

Gl.(2.2ob) kann auch als 1. Iteration zur selbstkonsistenten Lösung von (2.18) aufgefaßt werden (siehe weiter unten). Mit (2.9) und (2.1o) ergibt sich daraus die Zustandsgleichung

$$p/\gamma = -\frac{1}{\psi(a) + \frac{\partial}{\partial a} \ln U(a,1,\beta C)} \qquad (2.22)$$

wobei $a = \beta p/\gamma$ ist und hier $\psi(a)$ die logarithmische Ableitung der Gammafunktion bedeutet. Für sehr tiefe Temperaturen ist dies im wesentlichen die Zustandsgleichung für ein repulsives Gas mit der hier untersuchten Wechselwirkung $v(x) = C e^{-\gamma|x|}$, wobei die Wechselwirkung auf nächste Nachbarn eingeschränkt ist. Der explizite Zusammenhang wird im Appendix IV gezeigt.

Tonks-Gas-Limes

Unter dem Tonks-Gas-Limes soll der Grenzfall $\gamma \to \infty$ verbunden mit $C \to \infty$ - genauer $C \to \infty$ wie $C = C_0 e^{\gamma b}, (b>0)$ -

verstanden werden. Dies entspricht einem unendlich schnellen Abfall des repulsiven Wechselwirkungspotentials $v_{H.C.}(x) = C_0 e^{-\gamma(|x|-b)}$ über die Breite $1/\gamma$ sowie unendlich großer Energie für den Teilchenabstand x=o und sollte daher dieselben Resultate wie das Tonks-Gas (harte "Kugeln" vom Durchmesser b) liefern. Für große γ ist das asymptotische Verhalten von (2.21) gegeben durch

$$\frac{1}{z/\gamma} \approx -\frac{1}{\epsilon/\gamma}(\beta C)^{\epsilon/\gamma}$$

bzw. im Grenzfall $\gamma \to \infty$ wegen $C = C_0 e^{\gamma b}$

$$\frac{1}{z} = -\frac{1}{\epsilon} \exp \epsilon b \qquad (2.23).$$

Mit (2.9) und (2.1o) liefert dies gerade die Tonks-Gas Zustandsgleichung[3]

$$\beta p = \frac{\varrho}{1 - b\varrho} .$$

Numerisch exakte Lösung im Tieftemperaturbereich

Es soll das Gleichungspaar (2.18a) und (2.18b) für endliche Temperaturen und endliche Werte der Parameter C und γ studiert werden. Für die numerische Behandlung erweist es sich als zweckdienlich, durch die Transformation

$$t = \frac{x}{1+x}$$

die positive Halbachse auf das Intervall $[0,1]$ abzubilden. Mit der analogen Substitution im Integral gehen (2.18a) und (2.18b) über in

$$\varphi(t) = \left(\frac{t}{1-t}\right)^{\epsilon/\gamma}\left[1 - z/\gamma \int_t^1 \frac{d\tau}{\tau^{\epsilon/\gamma+1}}\, e^{-\beta C \frac{\tau}{1-\tau}} (1-\tau)^{\epsilon/\gamma-1} \varphi\left(\frac{1}{2-\tau}\right)\right] \quad (2.24a)$$

und

$$\frac{1}{z/\gamma} = \int_0^1 \frac{d\tau}{\tau^{\epsilon/\gamma+1}}\, e^{-\beta C \frac{\tau}{1-\tau}} (1-\tau)^{\epsilon/\gamma-1} \varphi\left(\frac{1}{2-\tau}\right) \quad (2.24b)$$

wobei $\varphi(t) := \varphi\left(\frac{t}{1-t}\right)$ ist.
Infolge der Asymptotik (2.17) gilt $\varphi(1) = 0$ (für $\epsilon < 0$).

Die Gleichungen (2.24a) und (2.24b) werden nun iterativ gelöst: Ausgehend von der Tieftemperaturnäherung $\varphi^{(0)}(t) = \left(\frac{t}{1-t}\right)^{\epsilon/\gamma}$ wird für vorgegebenes (negatives) ϵ durch Integration aus (2.24b) ein $z^{(0)}$ bestimmt. Durch Einsetzen von $z^{(0)}$ und $\varphi^{(0)}(t)$ in die rechte Seite von (2.24a) wird dann ein $\varphi^{(1)}(t)$ berechnet, mittels $\varphi^{(1)}(t)$ aus (2.24b) wieder ein $z^{(1)}$ usf. - bis eine selbstkonsistente Lösung gefunden ist.

Nichts ist a priori über die Konvergenz der Iteration bekannt. Auch ist die Frage der Eindeutigkeit der so gefundenen Lösung nicht beantwortet. Aus der Näherung (2.21) (siehe auch Abb. 2.3) kann man den Hinweis entnehmen, daß für den untersuchten Tieftemperaturbereich zu vorgegebenem (negativem) ϵ genau ein z existiert, derart daß (2.24) gelöst wird. Dies ist aber nur ein Anhaltspunkt.

Als wesentliches Argument für die Richtigkeit des verwendeten Verfahrens wird benutzt, daß in der Tat numerische Konvergenz vorliegt sowie daß es einen "Übergangsbereich" mittlerer Temperaturen ($0.5 \leq \tilde{T} \leq 1$) gibt, für den sowohl die Momentenmethode als auch die Integrationsmethode numerisch konvergieren und identische Resultate liefern.

Abb.2.4 zeigt die Folge der iterierten Wellenfunktionen für $\tilde{T}=0.5$ auf dem Intervall $[0,0.5]$. (Auf dem Intervall $[0.5,1]$ sind sie im Rahmen der Darstellung identisch.) Es liegt eine sehr schnelle Konvergenz vor (ca 5 Iterationen bei einer Genauigkeit von 10^{-4}). In Tab.3a ist die Folge der iterierten Werte für $z^{(n)}$ ($n=0,1,2,\ldots$) für $\tilde{T}= 0.5$ und $\epsilon/\gamma = -0.5$ wiedergegeben. Zum Vergleich wurde für den nach dieser Methode gefundenen Wert von z/γ ($=0.8941$) der niedrigste Eigenwert ϵ_0/γ nach der Momentenmethode berechnet. Die Folge der in den sukzessiven [N-1,N]Padé-Approximationen ($N=1,2,\ldots,15$) erhaltenen Werte für $\epsilon_0^{(N)}/\gamma$ zeigt Tab.3b .

a) Integrationsmethode

n	$z^{(n)}/\gamma$	$\epsilon/\gamma = -0.5$
0	0.8735	
1	0.8937	
2	0.8941	
3	0.8941	
4	0.8941	
5	0.8941	

b) Momentenmethode

N	$\epsilon_0^{(N)}/\gamma$	$z/\gamma = 0.8941$
1	-0.8941	
2	-0.4346	
3	-0.5372	
4	-0.4868	
5	-0.5045	
6	-0.4986	
7	-0.5004	
8	-0.4999	
9	-0.5000	
10	-0.4999	
11	-0.5000	
12	-0.5000	
13	-0.5000	
14	-0.5000	
15	-0.5000	

Tab. 3: Vergleich des Konvergenzverhaltens bei der Integrationsmethode (a) und Momentenmethode (b) für $\tilde{T}=0.5$

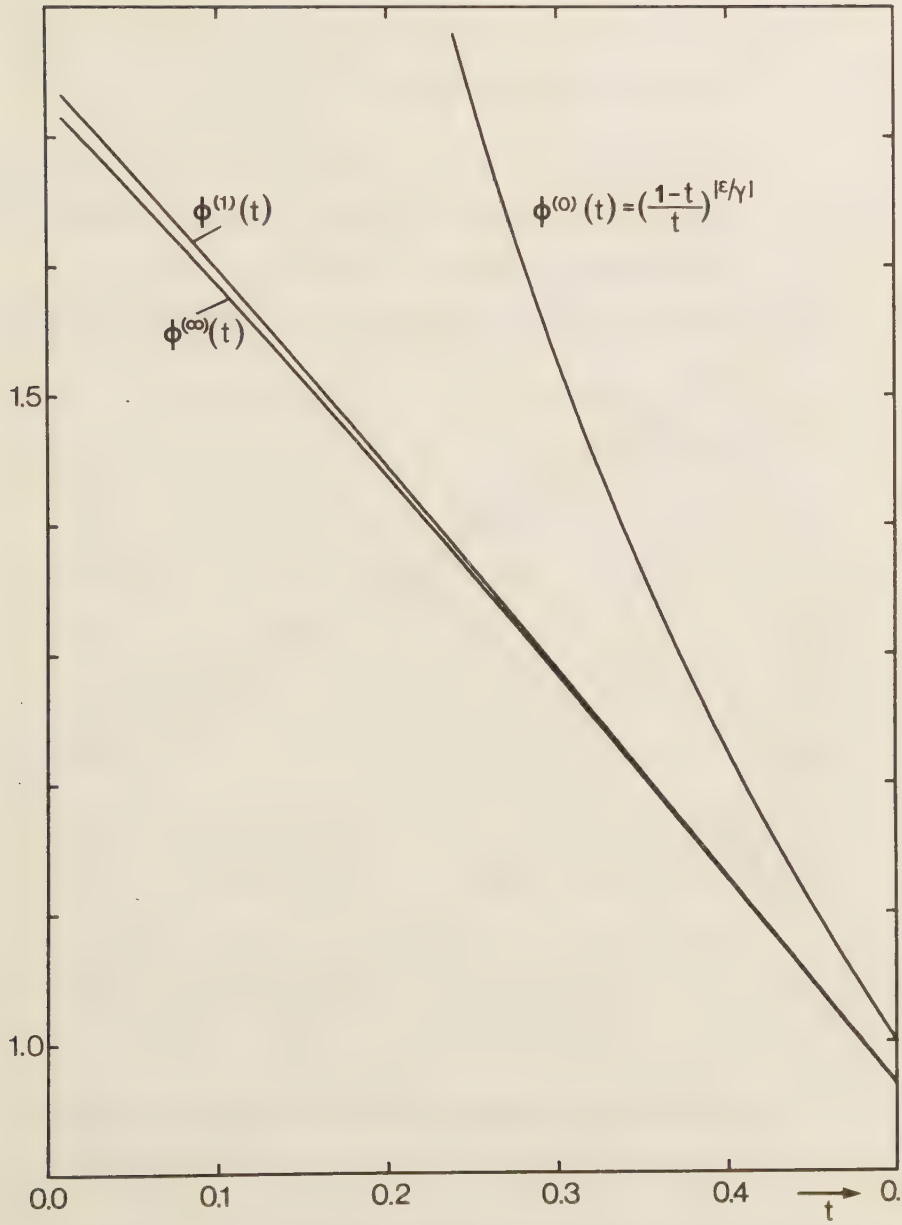

Abb. 2.4 : Konvergenzverhalten der Wellenfunktion nach der Integrationsmethode für $\tilde{T}$=0.5 (ε/γ =-0.5)

Die Werte konvergieren gegen ϵ_0/γ =-0.5000, den bei der Integrationsmethode vorgegebenem Wert von ϵ/γ . Beide Methoden führen also zu identischen Ergebnissen.

Abb. 2.5 zeigt den Vergleich zwischen der o.ten Näherung $\varphi^{(0)}(t)$ und der selbstkonsistent iterierten Wellenfunktion $\varphi^{(\infty)}(t)$ auf dem Intervall [0.5,0.8] für $\tilde{T}$=0.5.

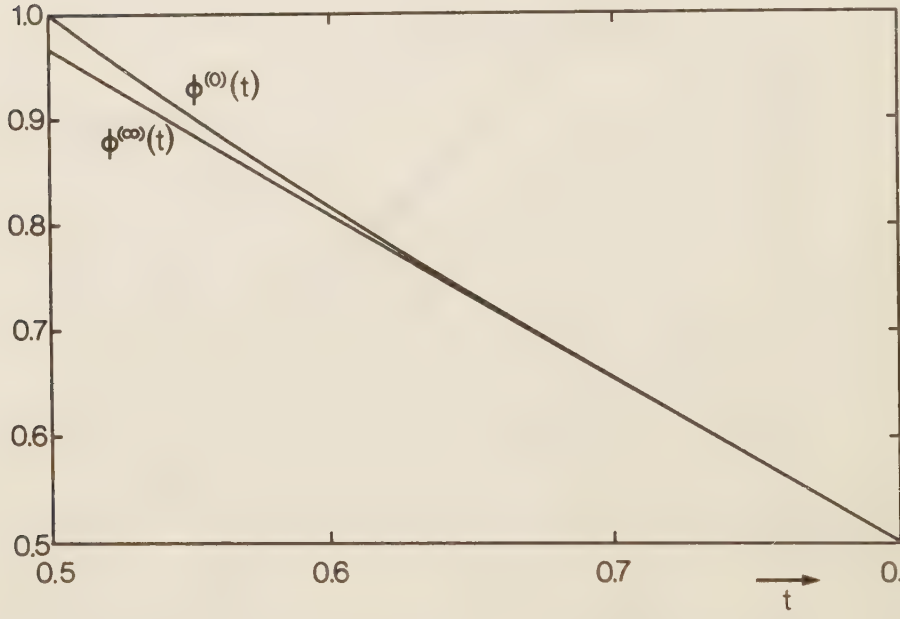

Abb. 2.5: Vergleich zwischen der o.ten Näherung und der selbstkonsistent iterierten Wellenfunktion für $\tilde{T}$=0.5 (ϵ/γ =-0.5)

Die maximale relative Abweichung beträgt ca. 3% (für t=0.5 Für Werte $\tilde{T}$< 0.5 ist diese Abweichung noch geringer, so daß in guter Näherung auf dem Intervall [0.5,1] die Wellenfunktion durch die asymptotische Form $\varphi^{(0)}(t)$ ersetzt

werden kann. Diese Aussagen grenzen den Gültigkeitsbereich der in Gl.(2.2ob) enthaltenen Approximation $\psi(x) \approx \psi^{(0)}(x) = x^{\epsilon/\gamma}$ quantitativ ab.

Abb.2.6 zeigt den Verlauf der Wellenfunktion auf dem gesamten Intervall [o,1] . In Abb.2.7 sind die Funktionen $\varphi(t)$ für verschiedene Temperaturen dargestellt. Auf dem Intervall [o.5,1] sond sie praktisch gleich, gegeben durch die asymptotische Form $\varphi^{(0)}(t)$.

Die Grundzustandsenergie ϵ_0 als Funktion von z, berechnet nach Gl.(2.2ob), wurde bereits in Abb.2.2 dargestellt (gestrichelte Kurven).

Damit ist das Problem, die Thermodynamik eines eindimensionalen repulsiven Gases mit der exponentiellen Wechselwirkung $v(x) = C e^{-\gamma|x|}$ für beliebige Werte von C und γ sowie den gesamten Temperaturbereich zu berechnen, vollständig gelöst. Dieses Ergebnis stellt eigentlich nur ein Zwischenresultat dar bei der Lösung des allgemeineren Problems: Berechnung der Thermodynamik eines eindimensionalen Gases mit repulsiver und attraktiver Wechselwirkung, ist aber von Bedeutung, da es bisher nur eine Lösung in dem Grenzfall $\gamma \to 0$, $C \to 0$ (Kac-Limes) gab.[11] Außerdem werden einige der hier für den Tieftemperaturbereich angegebenen asymptotischen Formeln als Ausgangspunkt bei der Herleitung der Ginzburg-Landau-Entwicklung in den Abschnitten 5 und 6 dienen. Zunächst soll aber noch die Korrelationsfunktion diskutiert werden.

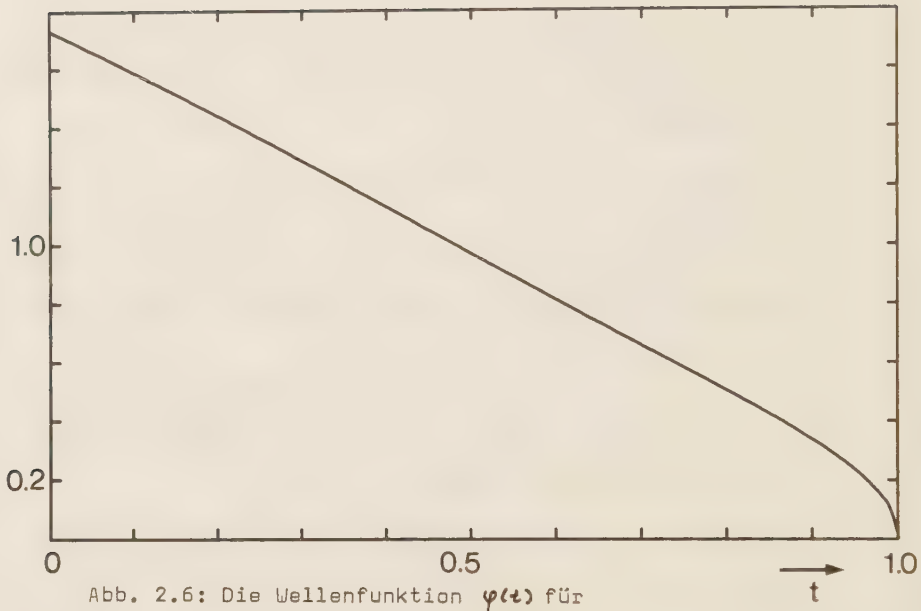

Abb. 2.6: Die Wellenfunktion $\varphi(t)$ für $\tilde{T}$=0.5 (ϵ/γ =-0.5)

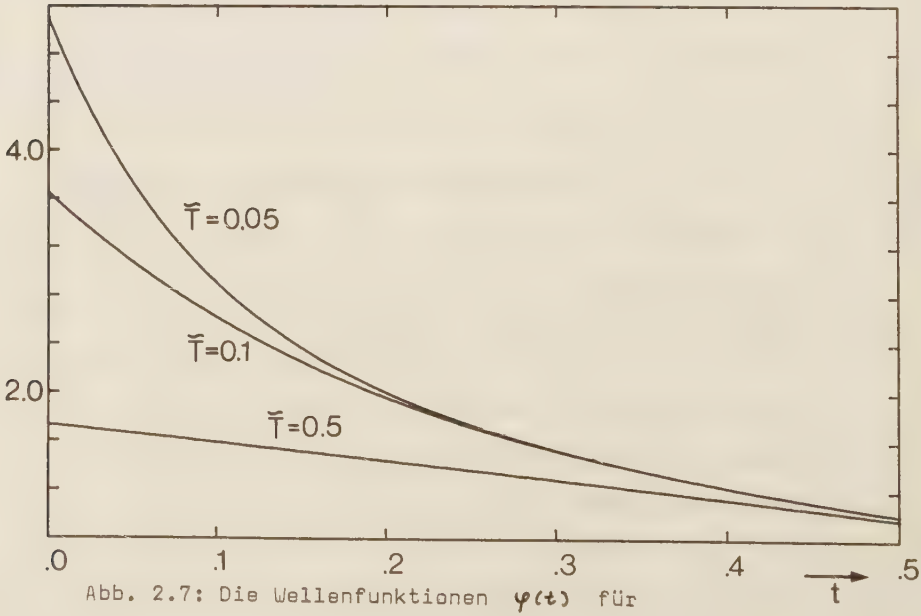

Abb. 2.7: Die Wellenfunktionen $\varphi(t)$ für verschiedene Temperaturen (ϵ/γ =-0.5)

Korrelationsfunktion

Die Korrelationsfunktion für ein rein repulsives Gas wird im Rahmen der im Tieftemperaturbereich durchgeführten Näherungen ausgehend von Gl.(2.12) berechnet. Dazu muß neben der Grundzustandsenergie der erste angeregte Energiezustand ϵ_1 bestimmt werden. Insbesondere ist der Fall komplexer Energien interessant, da dann die Korrelationsfunktion Oszillationen aufweist, deren Periode dem Imaginärteil von ϵ_1 proportional ist. Dazu suchen wir nach komplexen Lösungen der im Grenzfall $\gamma \to \infty$ gültigen Formel (2.23). Da die Aktivität z eine reelle Größe ist, erhält man für komplexe Wurzeln $\epsilon = \epsilon^{(R)} + i\epsilon^{(I)}$ aus (2.23) das Gleichungspaar

$$bz = -\epsilon_R e^{-\epsilon_R} \cos(\epsilon_I)\left[1 + tg^2(\epsilon_I)\right] \qquad (2.25a)$$

und

$$\frac{\epsilon_I}{\epsilon_R} = tg(\epsilon_I) \qquad (2.25b)$$

wobei $\epsilon_R = b\epsilon^{(R)}$ und $\epsilon_I = b\epsilon^{(I)}$ ist.

Für $\epsilon_I = 0$ erhält man Gl.(2.23) für die (reelle) Grundzustandsenergie zurück. Für $\epsilon_I \neq 0$ definiert Gl.(2.25b) den Imaginärteil des 1. angeregten Eigenwertes als Funktion seines Realteils ϵ_R. Bei vorgegebenem (negativem) ϵ_R dürfen aber von den zahlreichen Lösungszweigen für ϵ_I aus (2.25b) nur solche gewählt werden, für die $\cos(\epsilon_I)$ positiv

ist, da andernfalls die rechte Seite von (2.25a) negativ wird, im Widerspruch zu der physikalischen Forderung, daß die Aktivität z positiv sein muß. Die durch (2.25b) definierte Funktion $\epsilon_I = f(\epsilon_R)$ besteht also aus mehreren Zweigen, die durch "verbotene" Zonen voneinander getrennt sind. Wählt man den Zweig mit dem betragsmäßig kleinsten Imaginärteil und trägt ihn in (2.25a) ein, so definiert die rechte Seite von (2.25a) eine Funktion $G_1(\epsilon_R)$, die in Abb. 2.8 zusammen mit $G_0(\epsilon_R) := -\epsilon_R\, e^{-\epsilon_R}$ gezeigt ist. Aus der Darstellung ist folgendes abzulesen: Mit größerem z wird

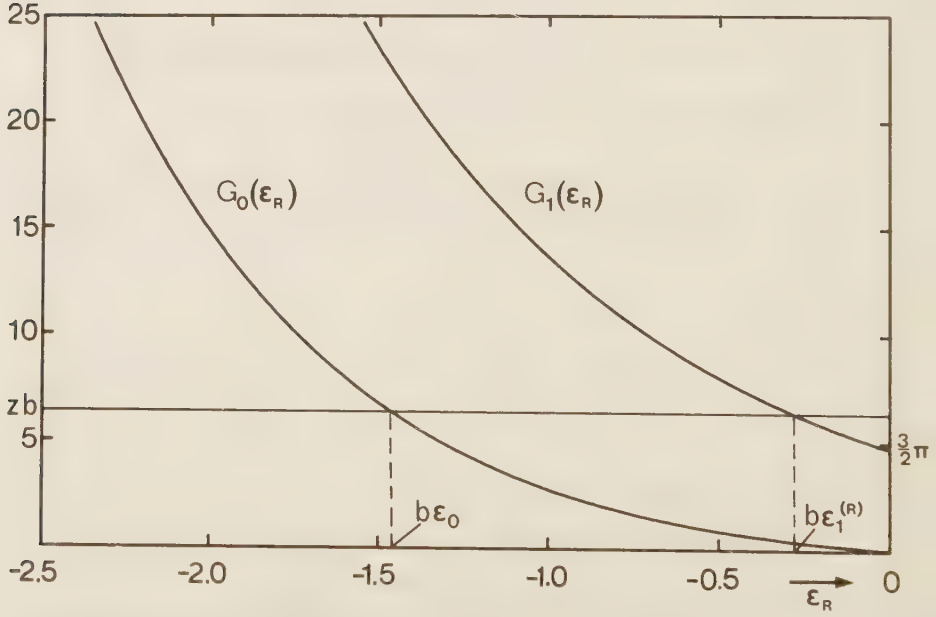

Abb. 2.8: Die Funktionen $G_0(\epsilon_R)$ und $G_1(\epsilon_R)$, die zur impliziten Definition von $\epsilon_0(z)$ und $\epsilon_1^{(R)}(z)$ dienen.

die Differenz der Realteile von ϵ_1 und ϵ_0 immer kleiner, was nach (2.12) einem schwächeren exponentiellen Abfall der Korrelationsfunktion für große Abstände entspricht. Die räumliche Periode der Oszillationen ist für $zb \simeq \frac{3}{2}\pi$ ungefähr gleich $\frac{4}{3}b$ und ist damit etwas größer als der "hard core" Durchmesser.

Die zur Berechnung der Amplitude M in (2.12) benötigten Matrixelemente $\langle g_0 | \mathcal{H}_I | f_1 \rangle$ und Normierungsfaktoren $\langle g_0 | f_0 \rangle$ sind (in einfachster Näherung) am Ende von Appendix III angegeben. Für $zb = \frac{3}{2}\pi$ ist g(x) in Abb. 2.9 dargestellt.

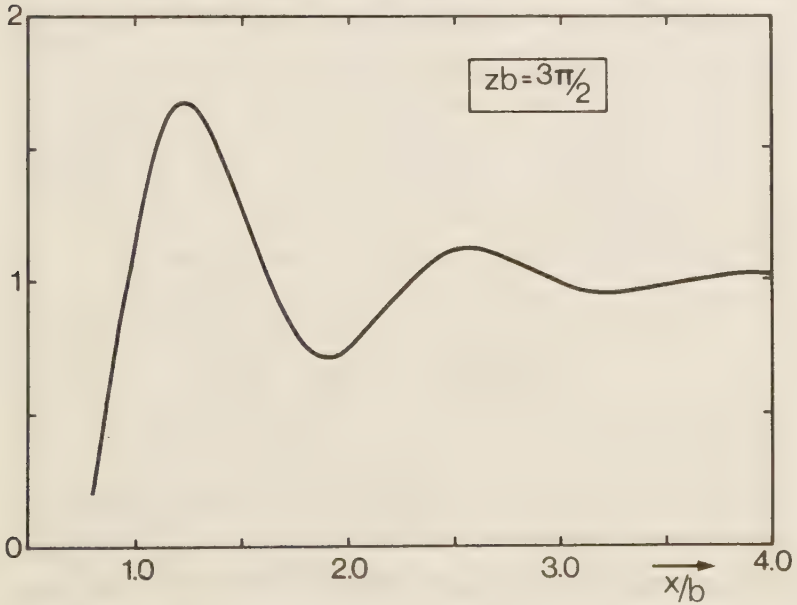

Abb. 2.9: Die Korrelationsfunktion g(x) nach Gl.(2.12) für $zb = \frac{3}{2}\pi$.

Der Nächste-Nachbar-Peak für $x \simeq \frac{4}{3}b$ ist deutlich ausgeprägt. Für kleine x ergibt sich ein unphysikalisches Verhalten

von g(x) (Maximum für $x \simeq 0$). Dies ist eine Folge der in (2.12) enthaltenen Näherung, nur den 1. angeregten Zwischenzustand mitzuberücksichtigen, weshalb Gl.(2.12) nur für große Abstände Gültigkeit hat. Nimmt man auch die höher angeregten Zustände mit, so ergibt sich auch für kleine x ein physikalisch sinnvolles Verhalten.

5. Einbeziehung des attraktiven Wechselwirkungsanteils

Die adiabatische Näherung

Nachdem im vorigen Abschnitt die Thermodynamik für ein rein repulsives Gas mit der Wechselwirkung $\vartheta_{H.C.}(x) = C_H e^{-\gamma_H |x|}$ eingehend untersucht wurde, soll nun auch der attraktive Wechselwirkungsanteil $\vartheta_{L.R.}(x) = -C_L e^{-\gamma_L |x|}$ mitberücksichtigt werden (Gl.(2.1)). Von den Arbeiten von KUH an dem dort untersuchten Potential

$$\vartheta(x) = \begin{cases} \infty & \text{für} \quad |x| \leq b \\ -C_L e^{-\gamma_L |x|} & \text{für} \quad |x| > b \end{cases} \qquad (2.26)$$

ist bekannt, daß nur im Kac-Limes ($\gamma_L \to 0$, $C_L = \alpha \gamma_L$) ein Phasenübergang zu erwarten ist. Diese spezielle Ergebnis, basierend auf expliziten Rechnungen in einer Dimension, ist später von Lebowitz und Penrose[23] für beliebige Dimensionen d und für Potentiale der Form "hard core" + Kac-Potential: $\vartheta_{L.R.}(\vec{x}) = \gamma_L^d \varphi(\gamma_L |\vec{x}|)$ verallgemeinert worden (wobei $\varphi(x)$ eine beliebige, im Unendlichen genügend stark abfallende, stetige und beschränkte Funktion ist). In einer Dimension wurde von Wiegel[24] - basierend auf

einem auf Siegert[25] zurückgehenden Funktionalintegralformalismus - eine alternative Formulierung des von KUH untersuchten Problems gegeben. Charakteristisch für diese Arbeiten[23,24] ist, daß das repulsive "hard core" System als Referenzsystem betrachtetund der langreichweitige, attraktive Anteil als Störung aufgefaßt wird. Diese Idee wird auch uns als Leitgedanke bei der Behandlung des hier vorgelegten Potentials (2.1) dienen. Für dieses Modellpotential ist das Eigenwertproblem (2.14) zu lösen. Fassen wir die Faktoren $\frac{1}{2}\gamma_L$ und $\frac{1}{2}\gamma_H$ als reziproke Massen oder - im Bilde des Harmonischen Oszillators - als Frequenzen auf, und erinnern wir uns, daß für die physikalischen Anwendungen der Grenzfall $\gamma_L \ll \gamma_H$ interessant ist, so liegt es bei der Betrachtung von Gl.(2.14) nahe, den attraktiven Wechselwirkungsanteil mit einem niederfrequenten (langsamen) System zu identifizieren und den repulsiven Anteil mit einem hochfrequenten (schnellen) System in Verbindung zu setzen, wobei beide Systeme durch die Wechselwirkung

$$z^* \, e^{i\sqrt{2\beta C_H}\,x} \quad e^{-\sqrt{2\beta C_L}\,y}$$

aneinander gekoppelt sind. Diese Interpretation führt unmittelbar dazu, Gl.(2.14) in der adiabatischen Näherung zu betrachten, d.h. die mit der attraktiven Wechselwirkung zusammenhängende y-Koordinate als "Nukleonen"-Koordinate aufzufassen (wir benutzen hier die bildhafte Sprache der Molekülphysik) und (2.14) zu lösen, indem zunächst die Eigenwertgleichung

$$\left\{\frac{1}{2}\gamma_H\left[-\frac{\partial^2}{\partial x^2}+x^2-1\right]-z^*_{eff}(y)\,e^{i\sqrt{2\beta C_H}\,x}\right\}=E(y) \qquad (2.27)$$

für die "Elektronen"-Bewegung betrachtet wird, wobei

$$z^*_{eff}(y)=z^*\,e^{-\sqrt{2\beta C_L}\,y}$$

und

$$E(y)=\epsilon(y)-\frac{1}{2}\gamma_L\left[y^2-1\right] \qquad (2.28)$$

ist. $\epsilon(y)$ tritt dann in dem Eigenwertproblem

$$-\frac{1}{2}\gamma_L\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\epsilon(y)=\epsilon \qquad (2.29)$$

für die "Nukleonen"-Bewegung auf.

Die Interpretation der attraktiven Wechselwirkung als Störung an dem rein repulsiven Referenzsystem drückt sich hier im Auftreten der mit der attraktiven Wechselwirkung zusammenhängenden y-Koordinate als Parameter in Gl.(2.27) aus.

Eine hinreichende Bedingung für die Anwendbarkeit der adiabatischen Näherung ist[26], daß

$$\omega \ll |\epsilon_n-\epsilon_m| \quad ,$$

wobei $\omega\propto\sqrt{\gamma_L}$ die Frequenz der Nukleonenvibrationen in harmonischer Näherung ist und ϵ_n und ϵ_m die Minima der elektronischen Energien der durch die Quantenzahlen n bzw.

m charakterisierten Zustände sind (aufgefaßt als Funktion der Nukleonenkoordinate y).

Sofern $\epsilon_n \neq \epsilon_m$ gilt, ist diese Bedingung immer durch hinreichend kleines β_L zu erreichen. Daß in der Tat $\epsilon_n \neq \epsilon_m$ (genauer $\epsilon_1 \neq \epsilon_0$) gelten muß, erkennt man an Gl.(2.28): $\epsilon_n(y)$ ist im wesentlichen gegeben durch $E_n(y)$, den Energieeigenwert des rein repulsiven Systems zu einem gewissen Aktivitätsparameter $z^*_{eff}(y)$. Ein Überkreuzen der Niveaus $\epsilon_1(y)$ und $\epsilon_0(y)$ wäre dann gleichbedeutend mit einer Nichtanalytizität der Grundzustandsenergie $E_0(y)$ des rein repulsiven Systems, was im Widerspruch zur Nichtexistenz eines Phasenübergangs in dem rein repulsiven System stände.[11)]

Das effektive Potential $\epsilon(y)$ ist auf Grund der im vorigen Abschnitt durchgeführten Rechnungen im Prinzip bekannt. Um aber einige analytische Resultate zu erhalten gehen wir von dem in Gl.(2.23) angegebenen Ausdruck für die Grundzustandsenergie aus. Dies entspricht der Ersetzung des exponentiellen repulsiven Anteils der Wechselwirkung durch ein "hard core" Potential und die Rechnung dient als erster Test, ob im Rahmen des hier vorgeschlagenen Formalismus (adiabatische Näherung) die bisher bekannten Resultate wie z.B. der van der Waals Limes [2)] reproduziert werden.

Indem wir in (2.23) die Ersetzungen

$$\epsilon \longrightarrow E(y)$$

und

$$z \longrightarrow z\, e^{-\frac{1}{2}\beta c_L} e^{-\sqrt{2\beta c_L}\, y}$$

durchführen, erhalten wir

$$z\, e^{-\sqrt{2\beta c_L}\, y} = -E(y) \exp\{-E(y) b\} \qquad (2.30),$$

wobei der für die weitere Rechnung uninteressante Faktor $\exp(-\frac{1}{2}\beta c_L)$ durch eine lineare Verschiebung des chemischen Potentials in z absorbiert wurde. b ist der "hard core"-Durchmesser.

Gl.(2.3o) definiert (eingeschränkt auf negative Werte von E) implizit eine bezüglich y eineindeutige Funktion E(y;z) mit der Umkehrung

$$y(E;z) = -\frac{1}{\sqrt{2\beta c_L}} \log\left\{-\frac{1}{z} E \exp(-Eb)\right\} \qquad (2.31).$$

Das effektive Potential $\epsilon(y;z)$ in (2.29) ist dann durch

$$\epsilon(y;z) = E(y;z) + \frac{1}{2}\mu_L (y^2 - 1) \qquad (2.32)$$

gegeben.

Molekularfeldnäherung

In der Molekularfeldnäherung ist der niedrigste Eigenwert in (2.29) gleich dem absoluten Minimum $\epsilon^*(z)$ des Potentials $\epsilon(y;z)$. (Diese Näherung wird exakt im Limes $\mu_L \to 0$.)

Die Extremalbedingung ist

$$0 = \left.\frac{\partial E(y;z)}{\partial y}\right|_{y=y^*} + \mu_L y^* \qquad (2.33),$$

wobei das Argument y des Extremwertes mit y^* bezeichnet ist. Aus (2.33) ergibt sich mittels (2.3o) und (2.31) sofort eine Gleichung für $E^*(z)=E(y=y^*;z)$

$$bz = \exp\left\{2\frac{\nu}{b}\frac{bE^*(z)}{1-bE^*(z)} + \log[-bE^*(z)] - bE^*(z)\right\} \qquad (2.34),$$

wobei $C_L=\alpha f_L$ gesetzt wurde und $\nu=\beta\alpha$ ist. Die rechte Seite von (2.34) definiert eine Funktion G(E):

$$G(E) = \exp\left\{2\frac{\nu}{b}\frac{E}{1-E} + \log(-E) - E\right\} \qquad (2.35).$$

Es stellt sich die Frage, ob G(E) (eingeschränkt auf negative E-Werte) eine monotone Funktion von E ist, so daß (2.34) eine eindeutige Funktion $E^*(z)$ bestimmt. Eine einfache Kurvendiskussion von G(E) zeigt, daß es einen kritischen Wert

$$\frac{\nu_c}{b} = \frac{27}{8}$$

d.h eine kritische Temperatur

$$T_c = \frac{8}{27}\frac{\alpha}{kb} \qquad (2.36)$$

gibt, derart daß für $\nu>\nu_c$ ($T<T_c$) zwei Extremwerte auf der negativen Halbachse auftreten, die für $\nu=\nu_c$ in einen Sattelpunkt zusammenfallen (Abb. 2.1o). Für $\nu<\nu_c$ ($T>T_c$) ist G(E) eine auf der negativen Halbachse monoton fallende Funktion. Die in (2.36) angegebene kritische

Temperatur stimmt mit dem für klassische van der Waals Systeme gefundenen Wert[2] überein. Der Anschaulichkeit halber ist G(E) in Abb.2.1o dargestellt. Die Tatsache, daß

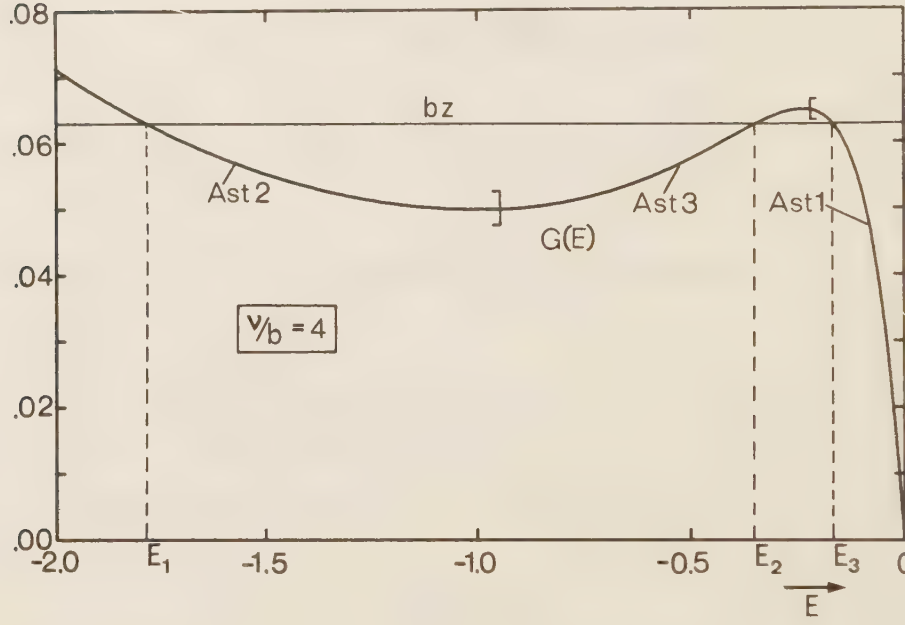

Abb. 2.1o: Die Funktion G(E) für $v > v_c$ (Gl.(2.35))

für $T < T_c$ für bestimmte Werte von z die Gleichung (2.34) drei Lösungen $E_i^*(z)$ (i=1,2,3) besitzt, zeigt (wegen des eineindeutigen Zusammenhangs zwischen y^* und E^*), daß das Potential $\epsilon(y;z)$ für diese Werte der Parameter 3 Extremwerte aufweist: 2 Minima und ein Maximum. Es ist das kleinere Minimum zu wählen und damit ist E (z) sowie $\epsilon^*(z) \equiv \epsilon(y=y^*;z)$ keine analytische Funktion von z mehr: Für $T < T_c$ tritt für ein bestimmtes z ein Sprung in der Ab-

leitung $\frac{d\epsilon^*(z)}{dz}$ auf. Das entspricht einem Übergang von Ast 1 zu Ast 2 in Abb.2.1o . Damit sind alle Merkmale eines Phasenübergangs 1.Ordnung vorhanden. Es ist lediglich noch die Zustandsgleichung in der Molekularfeldnäherung zu berechnen. Nach (2.32) gilt

$$\epsilon^*(z) = E^*(z) + \frac{1}{2}\gamma_L\left[y^*(z)^2 - 1\right] \qquad (2.37).$$

Die Dichte ist durch

$$\rho = -z\,\frac{d\epsilon^*(z)}{dz}$$

gegeben. Mittels der Extremalbedingung (2.33) läßt sich $y^*(z)$ durch $E^*(z)$ausdrücken, so daß aus (2.37)

$$\epsilon^*(z) = E^*(z) + v\left[\frac{E^*(z)}{1-bE^*(z)}\right]^2 - \frac{1}{2}\gamma_L \qquad (2.38)$$

folgt.

Die bei der Berechnung von $\frac{d\epsilon^*(z)}{dz}$ benötigte Ableitung $\frac{dE^*(z)}{dz}$ läßt sich aus (2.34) beschaffen. Eine kurze Rechnung liefert

$$\rho = -\frac{E^*(z)}{1-bE^*(z)} \qquad (2.39)$$

bzw.

$$E^*(z) = -\frac{\rho}{1-b\rho} \quad .$$

Wegen der thermodynamischen Beziehung $\epsilon^* = -\beta p$ ergibt

sich aus (2.38) die klassische van der Waals Zustandsgleichung (mit $\gamma_L \to 0$)

$$\beta p = \frac{\varrho}{1 - b\varrho} - v\varrho^2 \qquad (2.40).$$

Auf Grund der Forderung, für gegebenes z das absolute Minimum $\varepsilon^*(z)$ zu wählen, treten die für die van der Waals Gleichung (2.40) typischen unphysikalischen Teile der Isothermen für $T < T_c$ nicht auf: Die Maxwellkonstruktion ist in dem Formalismus enthalten. Dies geht aus den obigen Bemerkungen über die Nichtanalytizität der Funktion $E^*(z)$ hervor. Man erkennt es am deutlichsten, wenn man E^* in (2.38)

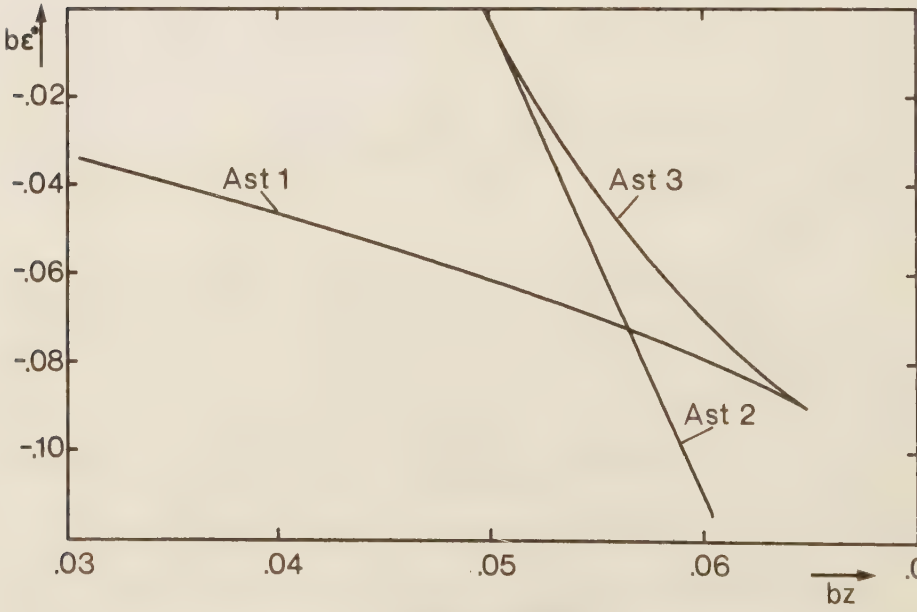

Abb. 2.11: Die Grundzustandsenergie ε^* in der Molekularfeldnäherung für $\frac{v}{b} = 4$ ($\gamma_L = 0$)

und (2.34) als formalen Parameter auffaßt und durch Elimination von E^* die Minimumsenergie ϵ^* in Abhängigkeit von z darstellt (Abb. 2.11). Es ergibt sich die aus den Lehrbüchern bekannte Darstellung des Großkanonischen Thermodynamischen Potentials als Funktion der Aktivität.[27)]

Die Herleitung der van der Waals Zustandsgleichung aus einer mikroskopischen Theorie ist nicht neu. So geben schon KUH ausgehend von dem Modellpotential (2.26) als Ergebnis ihrer exakten Rechnungen im Limes $\gamma_L \to 0$ Gleichung (2.4o) an. Während aber bei KUH das Ergebnis (2.4o) als o. Ordnung Term in einer Störungsreihe nach Potenzen von γ_L auftritt, die insbesondere in der Nähe des kritischen Punktes zusammenbricht, erhalten wir in unserer Formulierung Gl.(2.4o) als klassische Näherung für die quantenmechanische Bewegung eines Teilchens der Masse $\frac{1}{\gamma_L}$ in einem Double Well Potential. In dieser Formulierung ist es ohne Schwierigkeiten möglich, auch das kritische Gebiet $T \cong T_c$ zu behandeln, wohingegen KUH dazu eine andere Form der Störungsentwicklung benutzen. Die Ausdehnung auf endliche Werte von γ_L ist in dem hier beschriebenen Formalismus leicht möglich, indem man über die klassische Näherung hinausgeht und das Problem (Gl.(2.29)) quantenmechanisch behandelt (siehe Abschnitt 6). Außerdem - und darauf liegt das Hauptgewicht - erlaubt die hier benutzte Formulierung eine rigorose Herleitung der Landau- bzw. - unter Einschluß von Fluktuationen - der Ginzburg-Landau-Entwicklung und somit die Herstellung eines expliziten Zusammenhangs zwischen dem in der phänomenologischen Theorie (Ka-

pitel I) benutzten Ordnungsparameter und den in einer mikroskopischen Rechnung auftretenden Größen.

Auf Grund der im vorigen Abschnitt beschriebenen numerischen Rechnungen ist es ferner möglich, im Prinzip - wenn auch mit relativ großem numerischen Aufwand - Zustandsgleichung und andere thermodynamische Größen auch für endliche Werte des Modellpotentialparameters γ_H (und γ_L) zu berechnen, sofern die Anwendbarkeit der Born-Oppenheimer Näherung noch gewährleistet ist.

Es soll nun im folgenden Abschnitt die Entwicklung des Potentials (2.32) am kritischen Punkt durchgeführt werden und der Zusammenhang der mikroskopischen Parameter mit den im Kapitel I benutzten phänomenologischen Größen untersucht werden. Damit ist dann der Anschluß an die im Kapitel I gefundenen Resultate hergestellt.

6. Die Ginzburg-Landau-Entwicklung

Die kritischen Größen

Der sich für $\nu = \nu_c$ ergebende Sattelpunkt von G(E) (Gl.(2.35)) tritt bei $E_c = -\frac{1}{2}$ auf, d.h. der kritische Wert von E^* in (2.34) ist

$$E_c^* = -\frac{1}{2b}$$

Aus Gl.(2.34) ergibt sich damit der kritische Wert der Aktivität

$$z_c = \frac{1}{2b} \exp(-\tfrac{7}{4})$$

sowie aus (2.31)

$$y_c^* = -\frac{1}{\sqrt{\rho_L b}} \frac{\sqrt{3}}{2} \quad .$$

Für die kritische Dichte ρ_c erhält man aus (2.39)

$$\rho_c = \frac{1}{3b}$$

und aus der van der Waals Zustandsgleichung (2.4o) den kritischen Druck

$$\beta_c p_c = \frac{1}{8b} \quad .$$

Bei der Entwicklung des Potentials am kritischen Punkt erweist es sich als zweckmäßig, statt der Variablen y in (2.32) durch eine Verschiebungstransformation die Variable

$$\eta = \ln(zb) - \sqrt{2\rho_L b \frac{v}{b}}\, y$$

einzuführen. In der Definitionsgleichung (2.3o) für E(y;z) tritt dann z nicht mehr explizit auf und sie erhält die einfache Form

$$e^{\eta} = -bE(\eta) \exp\{-bE(\eta)\} \qquad (2.41).$$

Der kritische Wert von η ist dann

$$\eta_c = \ln\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$$

und das Potential (Gl.(2.32)) schreibt sich, ausgedrückt durch η :

$$b\epsilon(\eta;z) = bE(\eta) + \frac{1}{4\nu_b}\left[\eta - \hat{m}(zb)\right]^2 \qquad (2.42),$$

wobei der konstante Term $-\frac{1}{2}b\gamma_L$ unterdrückt wurde. Das Potential $\epsilon(\eta;z)$ ist in Abb. 2.12a gezeigt.

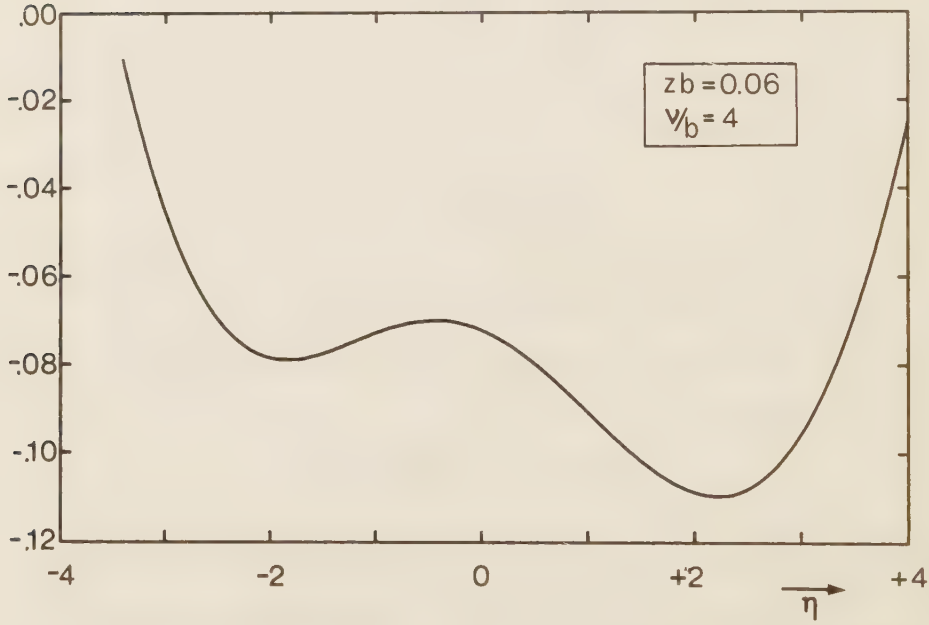

Abb. 2.12a : Das Potential $b\epsilon(\eta;z)$ für $\gamma_L = 0$ (Gl.(2.42))

Läßt man auch komplexe Lösungen von Gl.(2.41) zu, so ergibt sich neben dem in Abb. 2.12a dargestellten Potential ein komplexes Potential,das dem 1. angeregten Zustand des "hard core"-Referenzsystems entspricht. (Siehe auch die Diskussion auf S. 57-58)

Real- und Imaginärteil des Potentials sind in Abb. 2.12b dargestellt. Das rechte Minimum von ϵ_o entspricht dem

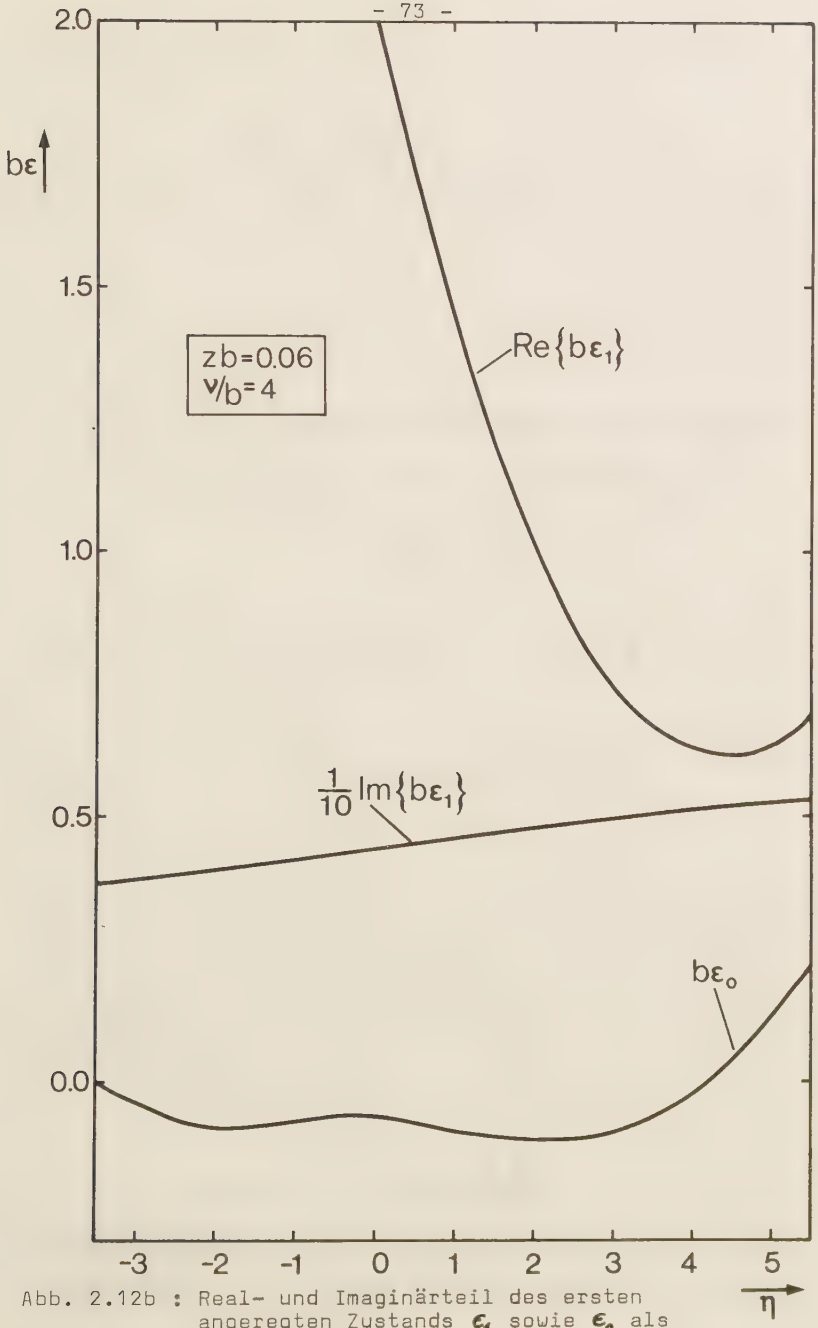

Abb. 2.12b : Real- und Imaginärteil des ersten angeregten Zustands ε_1 sowie ε_0 als Funktion von η .

flüssigen Bereich, während das linke Minimum mit dem gasförmigen Zustand korrespondiert. Man erkennt, daß im gasförmigen Regime die Differenz der Realteile von ϵ_1 und ϵ_0 anwächst, was einer sehr starken Dämpfung in der Korrelationsfunktion (Gl.(2.12)) entspricht. Der Imaginärteil von ϵ_1 nimmt dagegen beim Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Bereich ab, was mit langsameren Oszillationen in der Korrelationsfunktion verbunden ist.

Entwicklung des Potentials am kritischen Punkt

Es wird $b\epsilon(\eta;z)$ an der Stelle $\eta = \eta_c$ nach Potenzen von

$$\Delta\eta = \eta - \eta_c$$

bis zu Termen 4. Ordnung entwickelt. Das Ergebnis ist

$$b\epsilon(\eta;z) = \frac{2}{27}\frac{T}{T_c}(\ln zb - \eta_c)^2 - \frac{1}{2} - \left[\frac{4}{27}\frac{T}{T_c}(\ln zb - \eta_c) + \frac{1}{3}\right]\Delta\eta$$

$$+ \frac{2}{27}\left[\frac{T}{T_c} - 1\right]\Delta\eta^2 + \frac{1}{4!}\frac{2^5}{3^6}\Delta\eta^4 \qquad (2.43).$$

Man erkennt schon die Struktur der Landau-Entwicklung, wie sie im Kapitel I auf Grund des phänomenologischen Ansatzes benutzt wurde. Es ist lediglich noch statt der Aktivität z das chemische Potential einzuführen sowie die der Notation von Kapitel I entsprechende Skalierung zu benutzen. Führen wir ein chemisches Potential durch die Definition

$$\ln zb =: \beta\mu$$

ein, dessen Abweichung vom kritischen Potential $\mu_c = \frac{1}{\beta_c}\ln z_c b$, ausgedrückt in Einheiten von ρ_c/g_c , wir mit $\Delta\tilde{\mu}$ be-

zeichnen, also

$$\Delta\tilde{\mu} = \frac{\mu - \mu_c}{p_c/\varrho_c}$$

und wird ferner statt $\Delta\eta$ die neue Variable $\Delta\varrho$ benutzt:

$$\Delta\varrho := \frac{4}{9}\Delta\eta$$

so ergibt sich aus (2.43)

$$\epsilon(\Delta\varrho; \Delta\tilde{\mu}) = \beta p_c \Big\{ -1 - \Delta\tilde{\mu} + \frac{8}{3}\eta_c \Delta T - 4\Delta T$$

$$+ \Big[-\Delta\tilde{\mu} + \frac{8}{3}\eta_c \Delta T \Big]\Delta\varrho + 3\Delta T \Delta\varrho^2 + \frac{3}{8}\Delta\varrho^4 \Big\}$$

wobei

$$\Delta T = \frac{T}{T_c} - 1$$

ist sowie Terme von höherer als 1.Ordnung in ΔT und Terme der Gestalt $\Delta T \Delta\varrho^4$ vernachlässigt wurden.

Im Rahmen der Molekularfeldnäherung steht die (hier zunächst nur formal eingeführte) Variable $\Delta\varrho$ tatsächlich mit der thermodynamischen Gleichgewichtsdichte ϱ in Zusammenhang. Bezeichne nämlich $\Delta\varrho^*$ den Wert von $\Delta\varrho$, für den $\epsilon(\Delta\varrho; \Delta\tilde{\mu})$ sein Minimum annimmt, so rechnet man mittels (2.1o) leicht nach, daß

$$\varrho = \varrho_c (\Delta\varrho^* + 1)$$

gilt. Ebenso läßt sich die Entwicklung der Zustandsgleichung am kritischen Punkt (Gl.(1.2)) berechnen.

Durch eine weitere lineare Verschiebung des chemischen

Potentials läßt sich schließlich der Zusammenhang mit (1.3) explizit machen.

Der "Massenterm" in (2.29) erhält auf Grund der durchgeführten Transformationen die folgende Gestalt

$$-\frac{1}{2}\gamma_L \frac{1}{\beta\rho_c}\frac{d^2}{dy^2} \longrightarrow -\frac{1}{4}\frac{1}{(\sqrt{3}\xi_L/\xi_0)^2}\frac{d^2}{d\Delta\rho^2}$$

wobei $\xi_L := \gamma_L^{-1}$ und $\xi_0 = (\beta_c\rho_c)^{-1}$, d.h. der Zusammenhang zwischen der phänomenologisch benutzten "Korrelationslänge" ξ und dem mikroskopischen Parameter ξ_L ist gegeben durch

$$\xi = \sqrt{3}\,\xi_L$$

(siehe Gl.(1.6)). Damit ist der Anschluß an die im Kapitel I durchgeführten Rechnungen gewonnen. Die Resultate aus Kapitel I können als 1. Näherung, die über die Molekularfeldnäherung zu Gl.(2.29) hinausgeht und endliche Werte von γ_L zuläßt, aufgefaßt werden.

Zusammenfassung

Es wurde ein Flüssig-Gas Übergang in einem eindimensionalen klassischen System sowohl im Rahmen einer phänomenologischen (Ginzburg-Landau) Theorie als auch auf der Basis der Statistischen Mechanik behandelt. Dabei konnte der explizite Zusammenhang zwischen den phänomenologischen Parametern des Ginzburg-Landau Funktionals und den Konstanten der mikroskopischen Wechselwirkung hergestellt werden.

Die spezielle Form des in der mikroskopischen Theorie verwendeten Modellpotentials (Gl. (2.1)) ermöglichte es, die Berechnung der Großkanonischen Zustandssumme auf ein Eigenwertproblem vom Schrödinger-Typ zu reduzieren. Diese Korrespondenz erlaubte es, das System in der Sprache der Atomphysik zu beschreiben. Dabei stellte sich heraus, daß die adiabatische Näherung anwendbar war.

In dem Grenzfall eines schwachen, sehr langreichweitigen ($\gamma_L^{-1} \to \infty$) attraktiven Wechselwirkungsanteils ergab sich die klassische van der Waals Zustandsgleichung. Für endliche Werte von γ_L konnte der Einfluß der durch die langreichweitigen Kräfte verursachten Korrelation untersucht werden.

Erweiterungen der hier dargestellten Theorie liegen auf der Hand: So sollte (in einer Dimension) in einer verfeinerten Theorie über die adiabatische Näherung hinausgegangen werden. Sehr vielversprechend erscheint es aber auch, die Theorie auf 2 Dimensionen auszudehnen. Statt eines der Statistischen Mechanik äquivalenten Schrödinger-Eigenwertproblems (Quantenfeldtheorie in o Dimensionen) ist dann eine eindimensionale Quantenfeldtheorie mit einem Wechselwirkungs -Lagrangian der Form $e^{i\varphi}$ zu betrachten. Eine Lösung dieses Problems steht noch aus.

Appendix I

Man betrachte den Vakuumerwartungswert der Feynman-Störungsreihe

$$e^{-L\mathcal{H}} = e^{-L\mathcal{H}_0}\left\{1+\sum_{N=1}^{\infty}(-1)^N\int_0^L dx_N\int_0^{x_N}dx_{N-1}\cdots\int_0^{x_2}dx_1\,\mathcal{H}_I(x_N)\mathcal{H}_I(x_{N-1})\cdots\mathcal{H}_I(x_1)\right\} \quad (I\text{-}1),$$

wobei

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_I$$
$$\mathcal{H}_0 = \gamma a^+ a$$
$$\mathcal{H}_I = -\varkappa\, e^{i\lambda a^+} e^{i\lambda a}$$

und $\mathcal{H}_I(x)$ der Störoperator im Wechselwirkungsbild ist:

$$\mathcal{H}_I(x) = e^{\mathcal{H}_0 x}\,\mathcal{H}_I\, e^{-\mathcal{H}_0 x}$$

d.h.

$$\mathcal{H}_I(x) = -\varkappa\, e^{i\lambda a^+(x)}\, e^{i\lambda a(x)}$$

mit

$$a(x) = a\, e^{-\gamma x}$$
$$a^+(x) = a^+ e^{\gamma x}$$

Wegen $a|vac\rangle = 0$ gilt zunächst

$$\langle vac|\, e^{-L\mathcal{H}_0}\,|vac\rangle = 1 \equiv Q_0$$

sowie

$$-\langle vac|\int_0^L dx_1\, e^{-L\mathcal{H}_0}\,\mathcal{H}_I(x_1)|vac\rangle = -\int_0^L dx_1\langle vac|\,\mathcal{H}_I(x_1)|vac\rangle = \varkappa\int_0^L dx_1\, 1 \equiv \varkappa\, Q_1$$

und

$$\langle vac | \int_0^L dx_2 \int_0^{x_2} dx_1 \; e^{-L\mathcal{H}_0} \mathcal{H}_I(x_2)\,\mathcal{H}_I(x_1) | vac \rangle$$

$$= z^2 \int_0^L dx_2 \int_0^{x_2} dx_1 \, \langle vac | \, e^{i\lambda a(x_2)} \, e^{i\lambda a^+(x_1)} | vac \rangle$$

$$= z^2 \int_0^L dx_2 \int_0^{x_2} dx_1 \; e^{-\lambda^2 e^{-\gamma(x_2 - x_1)}} = z^2 Q_2$$

(Die Konfigurationsintegrale Q_N waren in Gl.(2.5) definiert.)

Man erkennt die allgemeine Struktur der bei der Auswertung von $\langle vac | e^{-L\mathcal{H}} | vac \rangle$ mittels (I-1) auftretenden Terme. Mit Hilfe der durch Schluß von N auf N+1 zu beweisenden Operatoridentität

$$e^{i\lambda a(x_N)} \, e^{i\lambda a^+(x_{N-1})} \, e^{i\lambda a(x_{N-1})} \cdots e^{i\lambda a^+(x_2)} \, e^{i\lambda a(x_2)} \, e^{i\lambda a^+(x_1)}$$

$$= e^{i\lambda a^+(x_{N-1})} \, e^{i\lambda a^+(x_{N-2})} \cdots e^{i\lambda a^+(x_1)} \, e^{i\lambda a(x_N)} \cdots e^{i\lambda a(x_2)}$$

$$\otimes \exp\left\{ -\lambda^2 \sum_{i>j}^{N} e^{-\gamma(x_i - x_j)} \right\} \quad \text{für} \quad N = 2,3,\ldots \qquad (I\text{-}2)$$

und wegen der "Zeitordnung" $x_i > x_j$ für $i > j$ in der Feynman-Störungsreihe gilt also die Identität

$$(-1)^N \langle vac | \int_0^L dx_N \int_0^{x_N} dx_{N-1} \cdots \int_0^{x_2} dx_1 \; e^{-L\mathcal{H}_0} \mathcal{H}_I(x_N)\,\mathcal{H}_I(x_{N-1}) \cdots \mathcal{H}_I(x_1) | vac \rangle$$

$$= z^N \int_0^L dx_N \int_0^{x_N} dx_{N-1} \cdots \int_0^{x_2} dx_1 \; \exp\left\{ -\beta \sum_{i>j}^{N} C \, e^{-\gamma |x_i - x_j|} \right\} = z^N Q_N$$

d.h.

$$\langle vac | e^{-L\mathcal{H}} | vac \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N \equiv \mathcal{Z}_G$$

Die Korrelationsfunktion $g(x_1,x_2)$ ist definiert durch[28]:

$$g(x_1,x_2)=\frac{1}{\rho^2}\,\frac{\sum_{N\geq 2}^{\infty} z^N \frac{1}{(N-2)!}\int_0^L dx_3\int_0^L dx_4\ldots\int_0^L dx_N\, \exp\left\{-\beta\sum_{i>j}^{N} v(x_i-x_j)\right\}}{Z_G} \qquad (\text{I-3})$$

Man benutze nun für die 3 Exponentialfaktoren in

$$\langle vac|\, e^{-(L-x_2)\mathcal{H}}\, \mathcal{H}_I\, e^{-(x_2-x_1)\mathcal{H}}\, \mathcal{H}_I\, e^{-x_1\mathcal{H}}\,|vac\rangle \qquad (\text{I-4})$$

die Störungsreihe (I-1), wobei $o\leq x_1<x_2\leq L$ angenommen sei. Durch Re-Summierug der 3 auftretenden Summationen unter Zuhilfenahme von (I-2) kann man die Identität des Zählers von (I-3) mit (I-4) beweisen.

Dies sei am Beispiel des niedrigsten Terms erläutert: Es ist

$$\langle vac|\, e^{-(L-x_2)\mathcal{H}_0}\, \mathcal{H}_I\, e^{-(x_2-x_1)\mathcal{H}_0}\, \mathcal{H}_I\, e^{-x_1\mathcal{H}_0}\,|vac\rangle$$

$$=\langle vac|\, \mathcal{H}_I(x_2)\,\mathcal{H}_I(x_1)\,|vac\rangle = z^2\, e^{-\lambda^2}\, e^{-\mu(x_2-x_1)}$$

Das ist gerade der Term mit N=2 im Zähler von (I-3). Analog ergeben die drei bei der Entwicklung von (I-4) auftretenden Terme mit einer Integration den Term N=3 in (I-3) usf.

Appendix II

Berechnung der Momente in der Schrödinger-Darstellung

Es ist ein rekursives Schema zur Berechnung des N.ten Momentes

$$C_N = \langle test | \mathcal{H}^N | test \rangle$$

für den Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} f\left[-\frac{d^2}{dx^2} + x^2 - 1\right] - z\, e^{ixx}$$

zu finden, wobei

$$x = \sqrt{2\beta c}$$

ist und der Testzustand die Darstellung

$$f_{test}(x) = \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-x^2/2}$$

hat.

Dazu betrachten wir die Wirkungsweise von $\mathcal{H}$ auf die Funktionen

$$f_{n,m}(x) := \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-x^2/2} \times x^{n-1} e^{imxx} \qquad \text{für } n=1,2,\ldots \; m=1,2,\ldots$$

Es gilt dann

$$\begin{aligned}\mathcal{H} f_{n,m}(x) = &-\frac{1}{2} f(n-1)(n-2) f_{n-2,m}(x) - f(n-1)(imx) f_{n-1,m}(x) \\ &+ f\left[\frac{1}{2} m^2 x^2 + (n-1)\right] f_{n,m}(x) \\ &+ f(imx) f_{n+1,m}(x) \\ &- z\, f_{n,m+1}(x) \qquad \text{für } n=1,2,\ldots \; m=1,2,\ldots \qquad (II\text{-}1)\end{aligned}$$

wobei $f_{n,m}(x)=0$ für $n=0,-1$ gesetzt wird. Insbesondere ergibt die Wirkung von $\mathcal{H}$ auf die Testwellenfunktion

$$\mathcal{H} f_{test}(x) = -z f_{1,1}(x)$$

$$\mathcal{H}^2 f_{test}(x) = -z f(\tfrac{1}{2}x^2) f_{1,1}(x) - z f(ix) f_{2,1}(x) + z^2 f_{1,2}(x)$$

Sukzessive Anwendung von $\mathcal{H}$ auf die Testwellenfunktion $f_{test}(x)$ liefert also immer wieder Wellenfunktionen desselben Typs. Man erkennt, wie zufolge (II-1) die Wellenfunktionen durch Anwendung von $\mathcal{H}$ "auffächern": Bei jeder Iteration erzeugt $\mathcal{H}$ aus einem $f_{n,m}(x)$ im allgemeinen 5 Terme mit Wellenfunktionen, deren n-Indices maximal um 2 niedriger bzw. um 1 höher liegen und deren m-Indices entweder gleich oder um 1 erhöht sind (bezüglich $f_{n,m}$). Es entstehen also bei jeder Iteration neben Linearkombinationen von Wellenfunktionen mit Indices n,m , die schon aufgetreten sind, "neue" Wellenfunktionen mit Indices n,m, die gerade um 1 erhöht sind (bezüglich der höchsten in der vorigen Iteration aufgetretenen Indices).

Schließlich sind zur Berechnung des N.ten Momentes alle durch die Anwendung von $\mathcal{H}^N$ auf die Testwellenfunktion $f_{test}(x)$ erzeugten Funktionen $f_{n,m}(x)$ von links mit $f_{test}(x)$ zu multiplizieren und über x zu integrieren. Dies erfordert die Kenntnis des Matrixelementes

$$I_{n,m} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, \frac{1}{\pi^{1/4}} \, e^{-x^2/2} f_{n,m}(x) \qquad \text{(II-3)}$$

Eine einfache Rechnung ergibt

$$I_{n,m} = (i)^{n-1}\, 2^{-(n-1)} \exp(-\alpha_m^2)\, H_{n-1}(\alpha_m) \qquad (\text{II-4}),$$

wobei

$$\alpha_m = \frac{1}{2} m \varkappa$$

und $H_n(x)$ die Hermitepolynome sind

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}$$

Um über die Menge der bei der N.ten Iteration auftretenden Terme übersichtlich "buchführen" zu können, wird eine Matrixnotation benutzt: Für die N.te Iteration wird eine Koeffizientenmatrix

$$a^{(N)}_{n,m} \qquad (n=1,\ldots,N\ ;\ m=1,\ldots,N)$$

definiert. Für N=1 setzen wir

$$a^{(1)}_{1,1} = -\mathcal{Z}$$

Für beliebiges $N > 1$ steht an der (n,m)ten Stelle der Koeffizientenmatrix der Koeffizient der Wellenfunktion $f_{n,m}(x)$, wie er sich bei der Berechnung von $\mathcal{H}^N f_{tot}(x)$ ergibt. So liest man z.B. aus (II-2) ab, daß

$$a^{(2)} = \begin{pmatrix} -\mathcal{Z}\gamma\frac{1}{2}\varkappa^2 & \mathcal{Z}^2 \\ -\mathcal{Z}\gamma(i\varkappa) & 0 \end{pmatrix}$$

ist. Im allgemeinen werden die Koeffizientenmatrizen auf Grund der weiter oben beschriebenen Wirkungsweise von $\mathcal{H}$ Dreiecksmatrizen sein, also $a^{(N)}_{n,m} = 0$ für $n=2,3,\ldots,N$; $m=N-n+2,\ldots,N$ ($N \geq 2$).

Die Berechnung des N.ten Momentes erfolgt dann durch eine Art Superspurbildung über die Koeffizientenmatrix, wobei jedes $a^{(N)}_{n,m}$ mit dem zufolge der Integration entstehenden Überlappmatrixelement $I_{n,m}$ (Gl.(II-4)) multipliziert wird:

$$C_N = \sum_{n=1}^{N} \sum_{m=1}^{N-n+1} a^{(N)}_{n,m} I_{n,m} \qquad \text{(II-5).}$$

Für die Elemente der Koeffizientenmatrix gilt schließlich (wegen (II-1)) die Rekursionsformel

$$\begin{aligned} a^{(N)}_{n,m} = & -\frac{1}{2} f n(n+1)\, a^{(N-1)}_{n+2,m} - f n (i m \alpha)\, a^{(N-1)}_{n+1,m} \\ & + f\left[\frac{1}{2} m^2 \alpha^2 + (n-1)\right] a^{(N-1)}_{n,m} \\ & + f (i m \alpha)\, a^{(N-1)}_{n-1,m} \\ & - z\, a^{(N-1)}_{n,m-1} \end{aligned} \qquad \text{(II-6)}$$

für N=2,3,... ; n=1,2,...N ; m=1,2,...,N-n+1 ; wobei $a^{(1)}_{1,1} = -z$. Natürlich müssen die "Ränder" der Koeffizientenmatrix o gesetzt werden, also $a^{(N)}_{o,m} = o$ für m=1,2,...,N+1, $a^{(N)}_{n,o} = o$ für n=1,2,...,N+1 sowie $a^{(N)}_{n,N-n+\nu+1} = o$ für $n = \nu, \ldots, N+\nu$, $\nu = 1,2,3$.

Die numerische Berechnung der Koeffizientenmatrizen nach (II-6) sowie der resultierenden Momente wurde in Double Precision auf einer CDC Cyber 172 des Rechenzentrums der Freien Universität Berlin durchgeführt.

Wie man an (II-6) leicht erkennt sind die Koeffizientenmatrixelemente mit $n = 2\nu-1$ ($\nu = 1,2,\ldots$) reell sowie die Elemente $a^{(N)}_{n,m}$ mit $n = 2\nu$ ($= 1,2,\ldots$) rein imaginär, so daß es sich als zweckmäßig erwies, die Rekursionsformel (II-6)

in 2 Rekursionsformeln aufzuspalten, eine für gerades und eine für ungerades n. Der Faktor i wurde explizit berücksichtigt. In jedem Fall ist das Produkt $a^{(N)}_{n,m} I_{n,m}$ reell, so daß alle in (II-5) auftretenden Summanden reell sind.

Zur expliziten Berechnung der niedrigsten Momente c_N ist es vorteilhafter, die Momente in der Operatorschreibweise (Gl.(2.2)) auszuwerten, indem man mittels Kommutator-Algebra den Operator $\mathcal{H}$ normalordnet. Die allgemeine Struktur von c_N ist in Gl.(2.19) angegeben. Der Vollständigkeit halber seien hier die niedrigsten explizit berechneten Koeffizientenpolynome $P^{(N)}_{N-\nu}(x)$ angegeben:

$$P^{(N)}_0(x) = 1$$

$$P^{(N)}_{N-2} = \sum_{\mu=1}^{N-2} (-1)^\mu b_{N-2,\mu}\, x^\mu \quad \text{für } N=3,4,\ldots$$

wobei $b_{N,1} = b_{N,N} = 1$ für $N = 1,2,\ldots$

und $b_{N,\nu} = \mu\, b_{N-1,\mu} + b_{N-1,\mu-1}$, für $N \geq 3$, $\mu = 2,\ldots N-1$,

also

N \ μ:	1	2	3	4	5	6	7
1	1						
2	1	1					
3	1	3	1				
4	1	7	6	1			
5	1	15	25	10	1		
6	1	31	90	65	15	1	
7	1	63	301	350	140	21	1

$b_{N,\mu}$

Die weiteren Koeffizientenpolynome $P_{N-\nu}^{(N)}(x)$ für N=2,3,...,7 sind in der folgenden Tafel explizit angegeben:

$P_{N-\nu}^{(N)}(x)$:

N	$N-\nu=0$	$N-\nu=1$	$N-\nu=2$	$N-\nu=3$	$N-\nu=4$	$N-\nu=5$	$N-\nu=6$
	1						
2	1	$-x$	1				
3	1	$-x+x^2$	$-4x$	1			
4	1	$-x+3x^2-x^3$	$-5x+12x^2$	$-10x$	1		
5	1	$-x+7x^2-6x^3+x^4$	$-6x+40x^2-32x^3$	$-15x+67x^2$	$-20x$	1	
6	1	$-x+15x^2-25x^3+10x^4-x^5$	$-7x+102x^2-200x^3+80x^4$	$-21x+252x^2-376x^3$	$-35x+252x^2$	$-35x$	1

$\longrightarrow N-\nu$

$\nu = 2,3,\ldots N$

Appendix III

Es soll gezeigt werden, wie - für tiefe Temperaturen - die Eigenwertbeziehung (2.2ob) auch für positive Energiewerte ϵ erhalten werden kann. Ausgangspunkt ist die Gleichung (2.18a), wobei $\psi(\xi+1)$ durch seine asymptotische Form (Gl.(2.17)) ersetzt ist

$$\psi(x) = x^{\epsilon/\gamma}\left[1 - z/\gamma \int_x^\infty \frac{e^{-\beta c\xi}}{\xi^{\epsilon/\gamma+1}} (\xi+1)^{\epsilon/\gamma} d\xi\right] \qquad \text{(III-1)}.$$

Für $\epsilon > 0$ (z.B. $0 < \epsilon/\gamma < 1$) wird das Integral in (III-1) divergent für $x \to o$. Durch partielle Integration ergibt sich

$$\psi(x) = x^{\epsilon/\gamma}\left[1 - z/\gamma\left\{-\frac{1}{\epsilon/\gamma} e^{-\beta c\xi} \frac{1}{\xi^{\epsilon/\gamma}} (\xi+1)^{\epsilon/\gamma}\Big|_x^\infty - \frac{1}{\epsilon/\gamma}\beta c \int_x^\infty \frac{e^{-\beta c\xi}}{\xi^{\epsilon/\gamma}} (\xi+1)^{\epsilon/\gamma} d\xi\right.\right.$$

$$\left.\left. + \int_x^\infty \frac{e^{-\beta c\xi}}{\xi^{\epsilon/\gamma}} (\xi+1)^{\epsilon/\gamma-1} d\xi \right\}\right] \qquad \text{(III-2)}.$$

Der ausintegrierte Teil liefert das singuläre Verhalten für $x \to o$, das von dem Vorfaktor $x^{\epsilon/\gamma}$ aufgehoben wird. Die beiden verbleibenden Integrale sind endlich für $x \to o$ (und $0 < \epsilon/\gamma < 1$), so daß die Forderung der Taylor-Entwickelbarkeit von $\psi(x)$ an der Stelle x = o gleichbedeutend mit dem Verschwinden aller für $x \to o$ endlicher Terme in der eckigen Klammer von (III-2) ist

$$1 - z/\gamma\left\{-\frac{1}{\epsilon/\gamma}\beta c \int_0^\infty \frac{e^{-\beta c\xi}}{\xi^{\epsilon/\gamma}} (\xi+1)^{\epsilon/\gamma} d\xi + \int_0^\infty \frac{e^{-\beta c\xi}}{\xi^{\epsilon/\gamma}} (\xi+1)^{\epsilon/\gamma-1} d\xi\right\} = 0 \qquad \text{(III-3)},$$

da andernfalls die Abhängigkeit $x^{\epsilon/\gamma}$ vom Vorfaktor überleben würde. Nach Ref. 22 Gl.(13.2.5) läßt sich (III-3) durch die Whittakerschen U-Funktionen ausdrücken

$$\frac{1}{z/\gamma} = -\frac{1}{\epsilon/\gamma}\beta C\,\Gamma(-\epsilon/\gamma+1)\,U(-\epsilon/\gamma+1,2,\beta C) + \Gamma(-\epsilon/\gamma+1)\,U(-\epsilon/\gamma+1,1,\beta C)$$

bzw.

$$\frac{1}{z/\gamma} = \Gamma(-\epsilon/\gamma)\left[\beta C\,U(-\epsilon/\gamma+1,2,\beta C) - \epsilon/\gamma\,U(-\epsilon/\gamma+1,1,\beta C)\right] \qquad (\text{III-4}).$$

Mittels der aus den Rekursionsformeln für die U-Funktion folgenden Identität (Gl.(13.4.21) und Gl.(13.4.23) in Ref.22)

$$c\,U(a+1,b+1,c) + (1+a-b)\,U(a+1,b,c) = U(a,b,c)$$

angewandt auf (III-4) mit b=1 und a= $-\epsilon/\gamma$ ergibt sich dann wieder die Eigenwertbeziehung (2.2ob)

$$\frac{1}{z/\gamma} = \Gamma(-\epsilon/\gamma)\,U(-\epsilon/\gamma,1,\beta C) \qquad (\text{III-5})$$

für $0<\epsilon/\gamma<1$. Das Verfahren läßt sich für größere Werte von ϵ/γ fortsetzen, wird aber entsprechend umständlicher.

Einfacher läßt sich die Gültigkeit der aus (III-5) folgenden Näherung (Gl.(2.21))

$$\frac{1}{z/\gamma} \approx \Gamma(-\epsilon/\gamma)(\beta C)^{\epsilon/\gamma} \qquad (\text{III-6})$$

für <u>alle</u> ϵ/γ herleiten, indem man direkt von Gl.(III-1) ausgeht. Gl.(III-6) entspricht nämlich der Ersetzung $(\xi+1)^{\epsilon/\gamma} \to 1$ in dem Integral von (III-1), was sicherlich für sehr tiefe Temperaturen eine gute Näherung ist, da dann der für $\xi \approx 1$

dominierende Exponentialfaktor $e^{-\beta C\xi}$ den Integranden praktisch zu Null macht:

$$\psi(x) \simeq x^{\epsilon/\gamma}\left[1 - z/\gamma \int_x^\infty \frac{e^{-\beta C\xi}}{\xi^{\epsilon/\gamma+1}}\, d\xi\right]$$

d.h. $\psi(x)$ ist im wesentlichen durch die unvollständige Gammafunktion gegeben. Es folgt (Gl.(6.5.3) und (6.5.4) in Ref. 22)

$$\psi(x) = x^{\epsilon/\gamma}\left[1 - z/\gamma\,(\beta C)^{\epsilon/\gamma}\,\Gamma(-\epsilon/\gamma) + z/\gamma\,\frac{1}{x^{\epsilon/\gamma}}\,\Gamma(-\epsilon/\gamma)\,\gamma^*(-\epsilon/\gamma, \beta C x)\right]$$

und unter Benutzung der Reihenentwicklung

$$\gamma^*(a,x) = \frac{1}{\Gamma(a)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-x)^n}{(a+n)\,n!}$$

(Gl.(6.5.29) in Ref. 22) erkennt man, daß $\psi(x)$ als Potenzreihe darstellbar ist, sofern

$$1 - z/\gamma\,(\beta C)^{\epsilon/\gamma}\,\Gamma(-\epsilon/\gamma) = 0$$

gilt, was die Eigenwertbedingung (III-6) ist.

Als Nebenergebnis erhält man die Reihenentwicklung der Wellenfunktion

$$\psi_\epsilon(x) = z/\gamma \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta C x)^n}{(-\epsilon/\gamma+n)\,n!}$$

Es läßt sich dann die Rücktransformation zu den Wellenfunktionen $f_\epsilon(x)$ (Gl.(2.16)) einfach durchführen. Man erhält

$$f_\epsilon(x) = e^{-x^2/2}\,\frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} C_n(\epsilon)\,(\sqrt{\beta C/2})^n\,(-i)^n\,H_n(x) \quad ,$$

wobei $H_n(x)$ die Hermitepolynome

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}$$

sind und die Koeffizienten $c_n(\epsilon)$ definiert sind durch

$$c_n(\epsilon) = z/\gamma \frac{(-\beta C)^n}{(-\epsilon/\gamma + n)\, n!} \quad .$$

Bedenkt man, daß die zu $f_\epsilon(x)$ orthogonalen ("linken") Wellenfunktionen $g_\epsilon(x)$ durch das konjugiert komplexe von $f_\epsilon(x)$ gegeben sind:

$$g_\epsilon(x) = f_\epsilon^*(x)$$

so erhält man als Normierung

$$\langle g_\epsilon | f_\epsilon \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, g_\epsilon^*(x) f_\epsilon(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} (z/\gamma)^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta C)^n}{(-\epsilon/\gamma + n)^2\, n!} \quad .$$

Dieser Ausdruck läßt sich wieder durch die unvollständige Gammafunktion ausdrücken

$$\langle g_\epsilon | f_\epsilon \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} (z/\gamma)^2 \gamma \frac{\partial}{\partial \epsilon} \Gamma(-\epsilon/\gamma)\, \gamma^*(-\epsilon/\gamma, \beta C)$$

und mit der für tiefe Temperaturen gültigen Näherung

$$\gamma^*(-\epsilon/\gamma, \beta C) \simeq (\beta C)^{\epsilon/\gamma}$$

sowie unter Verwendung der Eigenwertbeziehung (III-6) erhält man für die Normierung den einfachen Ausdruck

$$\langle g_\epsilon | f_\epsilon \rangle \simeq -\frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\partial \epsilon / \partial z} \quad .$$

In derselben Weise rechnet man nach, daß die Wellenfunktionenfür verschiedene Energieeigenwerte ϵ näherungsweise orthogonal sind:

$$\langle g_{\epsilon'} | f_{\epsilon} \rangle \propto 0 \qquad \epsilon \neq \epsilon'$$

Zur Berechnung der Matrixelemente (Gl.(2.12)) in niedrigster Näherung wird von der asymptotischen Form $\psi(x) = x^{\sigma_T}$ ausgegangen. Man erhält dann

$$\langle g_{\epsilon_0} | \mathcal{H}_x | f_{\epsilon_1} \rangle \simeq -\frac{1}{\sqrt{\pi}} z$$

bis zu Termen der Ordnung linear in T .

Appendix IV

Schränkt man die exponentiell langreichweitige Wechselwirkung

$$\vartheta(x) = C\, e^{-\gamma|x|} \qquad (IV\text{-}1)$$

auf nächste Nachbarn ein, so läßt sich die Zustandsgleichung durch die Laplace-Transformierte des Boltzmann-Faktors ausdrücken [4]. Es gilt generell

$$\ell = -\frac{\partial}{\partial s} \ln K(s)$$

wobei $s = \beta p$ und $\ell = \frac{L}{N}$ die Länge pro Teilchen ist sowie

$$K(s) = \int_0^\infty dx\, e^{-sx} \exp\{-\beta\vartheta(x)\} \quad .$$

Für das hier zu untersuchende Potential (IV-1) ergibt sich dann als Nächste-Nachbar-Zustandsgleichung

$$g_{N.N.}/f = -\frac{1}{\frac{1}{a} - \frac{\partial}{\partial a} \ln M(a, a+1, -\beta C)} \qquad (IV\text{-}2),$$

wobei $a = s/\gamma$ und M(a,b,x) die konfluente hypergeometrische Funktion ist

$$M(a,b,x) = 1 + \frac{a}{b}x + \frac{a(a+1)}{b(b+1)}\frac{1}{2!}x^2 + \ldots \quad .$$

Die sich im Grenzfall tiefer Temperaturen ergebende Zustandsgleichung für die nicht auf nächste Nachbarn eingeschränkte Wechselwirkung (IV-1) war (Gl.(2.22))

$$g_{L.R.}/f = -\frac{1}{\psi(a) + \frac{\partial}{\partial a} \ln U(a, 1, \beta C)} \qquad (IV\text{-}3).$$

Mittels der Integraldarstellungen für M(a,b,x) und U(a,b,x) (Ref.22, Gl.(13.2.1))

$$M(a,b,x) = \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(b-a)\Gamma(a)} \int_0^1 dt\, e^{xt}\, t^{a-1}(1-t)^{b-a-1}$$

und

$$U(a,b,x) = \frac{1}{\Gamma(a)} \int_0^1 dt\, e^{-x\frac{t}{1-t}}\, t^{a-1}(1-t)^{-b}$$

lassen sich die Zustandsgleichungen (IV-2) und (IV-3) auf die folgende Form bringen

$$\varrho_{N.N.}/p = -\frac{1}{\frac{\partial}{\partial a} \ln[m(a,\beta C)]}$$

$$\varrho_{L.R.}/p = -\frac{1}{\frac{\partial}{\partial a} \ln[u(a,\beta C)]}$$

wobei m(a,x) und u(a,x) definiert sind durch

$$m(a,x) = \int_0^1 \exp\{-xt\}\, t^{a-1}\, dt \qquad \text{(IV-4)}$$

$$u(a,x) = \int_0^1 \exp\{-x\frac{t}{1-t} - \log(1-t)\}\, t^{a-1}\, dt \qquad \text{(IV-5).}$$

Man kann die beiden Exponentialfaktoren in (IV-4) und (IV-5) als Gewichtsfunktionen $w_{N.N}(t;x)$ bzw. $w_{L.R.}(t;x)$ auffassen. Eine einfache Diskussion zeigt dann, daß für $x > 1$ ($T < C/k$) beide Gewichtsfunktionen monoton abnehmende Funktionen auf dem Intervall [o,1] sind und daß für $x \to \infty$ ($T \to o$) $w_{N.N}(t;x) \simeq w_{L.R.}(t;x)$ gilt für $t \in [o,1]$. Für sehr tiefe

Temperaturen erhält man also unter Berücksichtigung des langreichweitigen Charakters der Wechselwirkung (IV-1) dieselben Resultate als wenn man die Wechselwirkung auf nächste Nachbarn einschränkt, ein Ergebnis, daß in Übereinstimmung mit der physikalischen Erwartung steht und als Anhaltspunkt für die Zulässigkeit der im Abschnitt 4b) durchgeführten Approximationen angesehen werden kann.

Literaturverzeichnis

1) M.Kac, Phys. Fluids 2, 8 (1959)

2) M.Kac, G.Uhlenbeck, P.Hemmer, J. Math. Phys. 4, 216 (1964); ibid. 4, 229 (1964); ibid. 5, 6o (1964)

3) L. Tonks, Phys. Rev. 5o, 955 (1936)

4) H.Takahashi, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan 24, 6o (1942)

5) R.B. Griffiths, in "Phase Transitions and Critical Phenomena", Vol.1, C.Domb & M.S. Green (ed.) Academic Press, London-New York (1972)

6) L.D. Landau, E.M. Lifshitz: Statistische Physik. Akademie-Verlag, Berlin (1966)

7) L. van Hove, Physica 16, 137 (195o)

8) D. Ruelle: Statistical Mechanics, W.E. Benjamin, New York (1969)

9) D.J. Scalapino, M. Sears, R.A. Ferrell, Phys. Rev. B6, 34o9 (1972)

1o) R.J. Baxter, Phys. Fluids 7, 38 (1964)

11) D.S. Newman, J. Math. Phys. 5, 1153 (1964)

12) J. Behncke, Z. Physik B 22, 377 (1975)

13) R.P. Feynman, A.R. Hibbs: Quantum Mechanics and Path Integrals, Mc Graw-Hill, New York (1965)

14) I.M. Gel'fand, A.M. Yaglom, J. Math. Phys. 1, 216 (196o)

15) B. Simon, Ann. Phys. 58, 76 (197o)

16) W. Götze, Lett. Nuovo Cimento 7, 187 (1973)

17) H. Rutishauser, Z. Angew. Math. Physik 5, 233 (1954)

18) P.M. Morse, Phys. Rev. 34, 57 (1929)

19) N. Mihara, R. Puff, Phys. Rev. 174, 221 (1968)

2o) E.H. Hauge, in: Transport Phenomena, Lecture Notes in Physics 31, 338 (1974)

21) I.C. Gohberg, M.G. Krein: Introduction to the Theory of Non-self adjoint Operators,Amer.Math.Soc.,Providence(1969)

22) M. Abramowitz, I.A. Segun: Handbook of Mathematical Functions, Dover Publications, New York (1965)

23) J.L. Lebowitz, O.Penrose, J. Math. Phys. 7, 98 (1966)

24) F.W. Wiegel, Phys. Reports 16, 57 (1975)

25) A.J.F. Siegert, in: Statistical Mechanics at the Turn of the Decade, E.G.D. Cohen (ed.), Marcel Dekker, New York (1971)

26) A.S. Davydov: Quantum Mechanics, Pergamon Press (1963)

27) H.B. Callen: Thermodynamics, J.Wiley&Sons, New York (196o)

28) P. Egelstaff: An Introduction to the Liquid State, Academic Press, London-New York (1967)

Herrn Prof. Dr. K.D. Schotte danke ich für die intensive Betreuung und zahlreiche anregende Diskussionen während des Verlaufs dieser Arbeit.

Herrn Dr. T.T. Truong gilt mein Dank für seine hilfreiche Kritik und wertvolle Hinweise.

Lebenslauf

Geburt und Elternhaus

Joachim Heinz Jürgen Behncke, geboren am 25. April 1948 in Warnemünde (Rostock)

Vater: Wolfgang Behncke, Ingenieur

Mutter: Lissi Behncke, geb. Randt, Hausfrau

Bis zum 7. Lebensjahr wohnhaft in der Geburtsstadt.

Schulzeit

1955-1961: Grundschule in Berlin-Schöneberg

1961-1968: Rheingau-Gymnasium, Berlin Schöneberg

1968: Abitur am Rheingau-Gymnasium

Studium

1968: Immatrikulation an der Freien Universität Berlin im Fach Physik

197o: Diplom-Vorprüfung an der FU Berlin

1971-72: Stipendiumsaufenthalt an der University of Michigan, Ann Arbor, USA

1972: Master of Science (Physics)

1972-74: Fortsetzung des Studiums an der FU Berlin

1974: Diplom-Prüfung in Physik an der FU Berlin

1974-78: Teilzeitassistent im Fachbereich Physik an der FU Berlin, Arbeit an der Dissertation

1975: Heirat mit der Apothekerin Saskia Behncke, geb. Neumann